

# **Pektinfilm reológiai tulajdonságai**

Zsivánovits Gábor

## **DOKTORI ÉRTEKEZÉS**

Budapesti Corvinus Egyetem,

Élelmiszertudományi Kar,

Fizika-Automatika Tanszék,

Budapest, 2007.

## **A doktori iskola**

**megnevezése:** Élelmiszertudományi Doktori Iskola

**tudományága:** Élelmiszertudományok

**vezetője:** Dr. Fekete András  
egyetemi tanár, az MTA doktora  
BCE, Élelmiszertudományi Kar,  
Fizika-Automatika Tanszék

**Témavezető:** Dr. László Péter  
Egyetemi docens, a mezőgazdasági tudomány kandidátusa (CSc)  
BCE, Élelmiszertudományi Kar,  
Fizika-Automatika Tanszék

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, az értekezés műhelyvitájában elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, azért az értekezés nyilvános vitára bocsátható.

.....  
Az iskola vezetőjének jóváhagyása

.....  
A témavezető jóváhagyása

**A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanács 2007. február 13-ki határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi Bíráló Bizottságot jelölte ki:**

**BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:**

**Elnöke**

**Vatai Gyula  
CSc**

**Tagjai**

**Lelik László  
CSc**

**Kovács Etelka  
DSc**

**Kerti Katalin  
PhD**

**Sebők András  
CSc**

**Opponensek**

**Fenyvesi László  
PhD**

**Tömösközi Sándor  
PhD**

**Titkár**

**Kerti Katalin  
PhD**





# TARTALOMJEGYZÉK

Tartalomjegyzék .....	1
Jelölések, rövidítések .....	3
1. Bevezetés .....	5
2. Irodalmi áttekintés .....	7
2.1. A reológiai vizsgálatok és értékelésük .....	7
2.1.1. Roncsolásos húzó igénybevétel esetén alkalmazható reológiai mennyiségek ...	7
2.1.2. Roncsolásmentes vagy kvázi roncsolásmentes húzó-igénybevételek .....	8
2.2. Reológiai modellek .....	11
2.2.1. Kételemű reológiai modellek .....	11
2.2.2. Több elemes reológiai modellek .....	13
2.2.3. Nem-lineáris anyagok modelljei .....	15
2.2.4. Polimerek reológiai modellezése .....	15
2.3. A pektinek fogalma, funkciója, és a növények pektintartalma .....	16
2.4. A pektinek általános szerkezeti tulajdonságai .....	17
2.4.1. Molekulatömeg .....	17
2.4.2. Protopektin .....	18
2.5. A pektin szerkezeti változásai a növényekben .....	18
2.6. A pektinek molekula szerkezete .....	20
2.6.1. A pektin strukturális tulajdonságai és az élelmiszer termékek .....	23
2.7. A pektin előállítás nyersanyagai .....	25
2.8. A pektin gyártás legfontosabb lépései .....	27
2.8.1. Pektin kivonási módszerek és értékelésük .....	28
2.9. A pektintípusok közti különbségek .....	30
2.9.1. Gélesedési mechanizmusok, és következményeik .....	30
2.10. A makromolekuláris oldatok reológiai jellemzői .....	31
2.11. A gélek reológiai tulajdonságai .....	33
2.11.1. Duzzadás (A hidratáció hatása: swelling) .....	33
2.11.2. Reológiai módszerek pektin-oldatok és gélek karakterizálásához .....	34
2.12. A filmek reológiai tulajdonságai .....	35
2.12.1. A filmek duzzadása .....	35
2.12.2. Gumyszerű anyagok rugalmassága („rubber elasticity”) .....	35
2.12.3. A gumyszerű anyagok struktúrája .....	37
2.13. Szakirodalmi eredmények értékelése .....	38
2.13.1. Filmduzzadási kísérletek .....	38
2.13.2. Húzási rugalmassági modulus .....	39
2.13.3. Relaxációs vizsgálatok .....	40
3. Célkitűzések .....	41
4. Mérési anyagok, vizsgálati módszerek .....	43
4.1. Anyagok: .....	43
4.1.1. Pektinek .....	43
4.1.2. Hidratáló oldatok .....	44
4.1.3. Fémsók: CaCl <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> , KCl .....	46
4.2. A mechanikai tulajdonságok mérése .....	46
4.2.1. Mérési beállítások, és elrendezés .....	46

4.2.2.	A mérési tartomány és a mérési idő meghatározása: .....	49
4.3.	Alkalmazott kiértékelési módszerek .....	50
4.3.1.	Általános reogram értékelési módszerek .....	50
4.3.2.	Reológiai modellek alkalmazása .....	52
5.	Eredmények és értékelésük .....	57
5.1.	A vizsgálati módszerek hibalehetőségei .....	57
5.1.1.	A filmkészítés hibalehetőségei .....	57
5.1.2.	A duzzadás utáni minták mérési hibái .....	57
5.1.3.	A reogramok terhelési szakaszainak rugalmassága .....	58
5.1.4.	A terhelési szakasz közelítési módjai .....	58
5.1.5.	A relaxációs szakasz közelítésének hibái .....	62
5.2.	A duzzadási kísérletek eredményei .....	65
5.3.	A deformációs tartomány és a Deborah szám .....	69
5.4.	A pektinek reológiai paraméterei .....	70
5.4.1.	Általános reológiai paraméterek .....	70
5.4.2.	A Maxwell modell paraméterei .....	74
5.4.3.	A háromelemes Zener reológiai modell paraméterei .....	77
5.5.	A modellek alapján felírható reogram egyenletek .....	87
5.5.1.	A Maxwell modell egyenletei .....	87
5.5.2.	A Zener modell egyenletei .....	87
6.	Tudományos eredmények .....	89
7.	Javaslatok .....	93
8.	Összefoglalás .....	95
9.	Summary .....	97
10.	Mellékletek .....	99
1. sz. melléklet	Felhasznált irodalom .....	99
2. sz. melléklet	Energia abszorpciós tényező .....	104
3. sz. melléklet	Rugalmassági modulus, Maxwell modell ( $E$ ) .....	106
4. sz. melléklet	a terhelőerő alkalmazásához képest késleltetett rugalmas deformáció rugalmassági modulusa, Zener modell ( $E_2$ ) .....	108
5. sz. melléklet	A terhelőerő alkalmazásával egyidejű rugalmas deformáció rugalmassági modulusa, Zener modell ( $E_1$ ) .....	110
6. sz. melléklet	Relaxációs idő, Zener modell ( $T$ ) .....	112
7. sz. melléklet	nem-exponenciális jellegre utaló tényező, Zener modell ( $\beta$ ) .....	113
8. sz. melléklet	A vizsgált pektinek reogramjai .....	114
Köszönetnyilvánítás .....		115

# JELÖLÉSEK, RÖVIDÍTÉSEK

## **Pektin jelölések, rövidítések:**

### Méréseim során alkalmazott pektin típusok:

MAP: Magas észterezettségi fokú, kémiai úton dezészterifikált alma pektin, melyet az IFR-ben állítottam elő.

P40, (40), 812634-40: Magas észterezettségi fokú, enzimesen dezészterifikált, random töltéseloszlású citrus pektin

P5A, (5-A), 98246-5-A: Magas észterezettségi fokú, kémiai úton dezészterifikált, random töltéseloszlású citrus pektin

P8F, (8-F), 0001-8-F: Alacsony észterezettségi fokú, enzimesen dezészterezett, blokk töltéseloszlású citrus pektin

P5E, (5-E), 98246-5-E: Alacsony észterezettségi fokú, kémiai úton dezészterifikált, blokk töltéseloszlású citrus pektin

PAM, (Am), LA-410: Alacsony észterezettségi- és amidációs fokú pektin

### Méréseim során alkalmazott kezelések (hidratálások):

PEG20000: Polietilén glicol oldat,  $M_w=20000$  Da

No (ld.: 60No; 63No; 67No): tiszta PEG20000 oldattal hidratált minta. A számjelölés az ozmotikus nyomás 10-es alapú logaritmusával  $\times 10$ . (60:  $\lg \Pi=6$ , vagyis  $\Pi=1000000$  Pa, 63:  $\lg \Pi=6,3$ , vagyis  $\Pi=2000000$  Pa, 67:  $\lg \Pi=6,7$ , vagyis  $\Pi=5000000$  Pa)

K (ld.: K10; K30; K50): KCl hozzáadásával történt hidratálás. Az utána álló szám jelölés a koncentrációt jelöli,  $\text{mol/m}^3$  mértékegységben. Ha előtte is áll szám, az az ozmotikus nyomást jelöli (ld. előbb)

Mg (ld.: Mg10; Mg30; Mg50):  $\text{MgCl}_2$  hozzáadásával történt hidratálás. Az utána álló szám jelölés a koncentrációt jelöli,  $\text{mol/m}^3$  mértékegységben. Ha előtte is áll szám, az az ozmotikus nyomást jelöli (ld. előbb)

Ca (ld.: Ca10; Ca30; Ca50):  $\text{CaCl}_2$  hozzáadásával történt hidratálás. Az utána álló szám jelölés a koncentrációt jelöli,  $\text{mol/m}^3$  mértékegységben. Ha előtte is áll szám, az az ozmotikus nyomást jelöli (ld. előbb)

Dry: Szárazon, hidratálás nélkül mért filmek

### Pektin minőséget befolyásoló mennyiségek:

DM, DE: észterezettségi fok

HM: Magas észterezettségi fokú

LM: Alacsony észterezettségi fokú



### Fizikai mennyiségek:

$\eta$ : Látszólagos dinamikai viszkozitási együttható

$\eta_{rel}$ : Relatív viszkozitási együttható

$\eta_{sp}$ : Specifikus viszkozitási együttható

$[\eta]$ : Viskozitási határszám

c, w: Koncentráció, polimer koncentráció

M,  $M_w$ ,  $M_c$ : molekulatömegek

$K_H$  és a: A Kuhn-Mark-Houwink egyenlet konstansai

$\Pi$ : Ozmotikus nyomás

$G'$  és  $G''$ : dinamikus rugalmassági modulusok

E: Rugalmassági modulus (Tensile modulus)

$E_1$ : A terhelőerő alkalmazásával egyidejű rugalmas deformáció rugalmassági modulusa

$E_2$ : A terhelőerő alkalmazásához képest késleltetett rugalmas deformáció rugalmassági modulusa

W: Deformációs munka

F: Terhelő erő.

$\ell$ : Deformáció

$\varepsilon$ : Relatív deformáció

$\sigma$ : Terhelő feszültség

T: Relaxációs idő (ha nem, ki van írva)

$D_N$ : Deborah-szám

D: Duzzadás (swelling)

$\beta$ : Non-exponenciality konstans, Exponenciálistól való eltérés mértéke a Zener modellnél

k: Boltzmann állandó

### Kémiai anyagok:

CDTA: 1,2-cyclohexanedi-aminetetraacetic acid

GalA: Galakturonsav tartalom

Rha: Ramnóz

Fuc: Fukóz

Ara: Arabinóz

Xyl: Xilóz

Man: Mannóz

Gal: Galaktóz

Glc: Glükóz

# 1. BEVEZETÉS

Kísérleteimet 2001 augusztusa és 2002 augusztusa között végeztem, az Egyesült Királyságban, Norwichban, az Institute of Food Research-ban, egy Marie Curie ösztöndíj keretében. Témavezetőm PhD S. G. Ring volt, a Material Properties Division-ról. A kísérleteket más professzorok (pl. A. J. MacDougall – pektin kivonás almából, P. Ryden – mechanikai kísérletek) irányításával és több ösztöndíjas kutató (pl. Mariya Marudova, Plovdiv, Bulgária) együttműködésével végeztem. Méréseinket együtt végeztük, eredményeinket a szűkebb kutatási területeknek megfelelően megosztva használtuk fel. A mérésekhez felhasznált alapanyagokat is a Norwichi intézet szerezte be számomra, az angliai CP-Kelco-ból, és más vegyszergyártóktól.

A vizsgálatokat különböző koncentrációjú pektin oldatokon végeztem, folyékony, gél vagy soft solid, film állapotban. A kutatásaim célja a pektinek reológiai sajátosságainak megismerése.

A reológia az anyagok erőhatás miatti deformációs viselkedésével foglalkozó tudomány. Feladata az erőhatás és a deformáció közötti kapcsolatrendszer feltárása, és leírása. A reológiai anyagok fizikai tulajdonságainak megállapításához gyakran használnak reológiai modelleket. A modelleket leíró differenciál egyenletek tartalmazzák a reológiai paramétereket meg, pl. rugalmassági tényezők, relaxációs idő, dinamikai viszkozitási együtthatók, és még számos paraméter szóba jöhet. Ezek a reológiai paraméterek alkalmasak az anyag fizikai, fiziko-kémiai szerkezetének jellemzésére, textúrájának leírására.

Kutatásaim során gyümölcsökből (citrusféléből, és almából) kinyert pektint használtam. Ezen gyümölcsök minőségi tulajdonságai (fizikai, kémiai és érzékszervi jellemzői) az érés és a tárolás alatt nagymértékben változnak. A változások nagy része összefüggésben áll a sejt és a sejtfal alkotóinak, és a sejt fizikai állapotjellemzőinek változásával. Az érés és a tárolás során fizikai és kémiai változások sora játszódik le. Ezek közül talán a legfontosabbak a monoszacharid és poliszacharid összetétel átalakulásai és a vízviszonyok változásai. Ez a két változás-rendszer, a sejt és szövetszerkezet fizikai állapotát, nyomási és oldódási folyamatait, foglalja magában. A változásokat hormonok irányítják (pl. etilén), és enzimrendszerek katalizálják (pl. pektin-metil-észteráz).

A pektint a XVIII. sz. közepén fedezték fel. 1750-ben a „London Housewife’s Family Companion” publikálta először, hogy az almából, ribiszkéből és birsalmából készült gyümölcszelék pektinben gazdagok. Első izolációja 1820-as években történt és dzsemek,

zselék készítésének elengedhetetlen kellékeként mutatták be. Az első extrahálás almatörkölyből történt. Az első közönséges, folyékony pektin-kivonatot 1908-ban, Németországban regisztrálták, míg a pektin ipar először az USA-ban alakult ki. Később Európában is elterjedt, brazil és mexikói eredetű citrus felhasználásával.

A pektin bioszintézise a golgi-készülékben történik. Teljes részletességgel mind a mai napig nem ismerjük. Enzimrendszere legalább 50-100 enzimet tartalmaz.

A pektin extraktumok tulajdonságait elsősorban kivonásuk módja, és a pektinforrásként szolgáló gyümölcs érettségi állapota határozza meg. A kivonás történhet enzimekkel, erős, szerves savakkal, alkohollal, de akár vízzel is. Ennek megfelelően a kapott pektin mennyisége, és gélképződési tulajdonságai lényegesen különbözőek. A különbségek kémiai és biokémiai eredetű átalakulásokkal magyarázhatóak (pl. különböző fokú pektin degradáció – enzimek, alkohol és/vagy magas hőmérséklet hatására). A különböző kivonási módszereket a későbbi felhasználási célnak, illetve a kivonás helyének (ipari, laboratóriumi, házi módszerek) megfelelően alkalmazzák.

A pektinek hidratáció következtében megduzzadnak, oldódásuk a folyadék-környezet ozmotikus nyomásával és ionokkal szabályozható. A pektinek alacsony pH és magas cukor tartalom mellett (magas észterezettségi fokú pektin) vagy hozzáadott kétvegyértékű ionok (Ca, Mg) (alacsony észterezettségi pektinek) segítségével gél képeznek. Ezt a tulajdonságát az élelmiszeriparban széleskörűen alkalmazzák, dzsemek, lekvárok, gyümölcsös desszertek készítésekor. Nagyobb koncentrációjú, vékony rétegű oldatuk filmmé szárítható, amely ehető, vagy lemosható csomagoló anyag lehet élelmiszerek felületén (pl. pékáru).

## 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

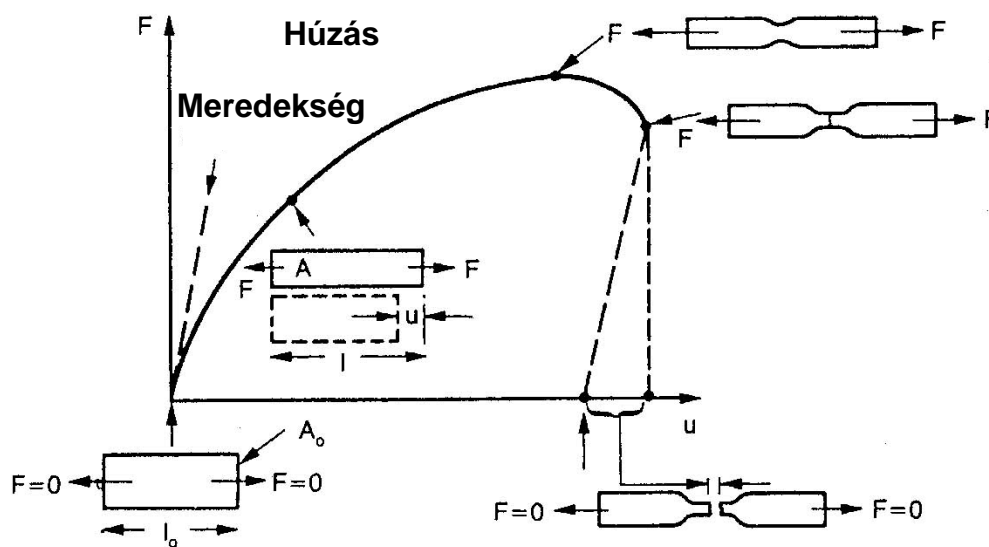
### 2.1. *A reológiai vizsgálatok és értékelésük*

#### 2.1.1. Roncsolásos húzó igénybevétel esetén alkalmazható reológiai mennyiségek

A pektinfilmek mérését húzó igénybevétel mellett végeztem, állandó deformációs sebességgel. Így csak az erre az igénybevétel típusra vonatkozó irodalmi hivatkozásokat ismertetem. Ezeknél, a vizsgálatoknál a cél, az anyag elszakítása, és az ehhez szükséges erő illetve deformáció megismerése. Így egyetlen mintán csak egy mérés végezhető, eredménye viszonylag nagy bizonytalanságú. A pontosabb észlelés elősegítése céljából a mérési sebességet a lehető legalacsonyabbra kell választani. A mérési minták méretkülönbségeiből adódó hibák csökkentése érdekében erő helyett feszültséget (az erő és a felület hányadosát), deformáció helyett relatív deformációt (a hosszváltozás és az eredeti hossz hányadosát) alkalmazzuk, feltételezve, hogy a kapott értékek egységnyi felületre és hosszúságra is igazak.

- Folyáshatár (yield point) [pl. MPa]: A feszültség – deformáció görbe első helyi szélsőértéke, (Mohsenin 1986) vagy meredekség-változási pontja. Jellemzői a hozzá tartozó feszültség, a deformáció, ill. a rugalmassági modulus, vagyis a kettő hányadosa. A folyáshatárhoz tartozó deformáció – nyúlás – még reverzibilisnek tekinthető, tehát az erőhatás megszűntetése után a film visszanyeri eredeti hosszát.
- Roncsolás határ (tensile strength) [pl. MPa]: A feszültség-deformáció görbe maximuma. Az erő [N], és a felület hányadosa [ $\text{m}^2$ ]. A folyáshatárt követően a deformálódás már irreverzibilis, a görbe képe lineáris függvénnyel nem közelíthető. A minta teljes elszakadása esetenként csak valamelyest nagyobb deformálódás esetén következik be. A roncsolás határt és a minta elszakadását követően a feszültség csökken. Ebben a szakaszban elképzelhető, hogy a mintafeszítés megszűnése miatt, a deformáció is csökken, de a műszerek ezt már nem képesek követni, mert a mintának csak az egyik részével lesznek kapcsolatban.
- Húzási rugalmassági modulus (tensile modulus) [MPa]: A roncsolás határ [MPa] és a hozzátartozó relatív-deformáció [mm/mm] hányadosa. A relatív deformáció a deformáció, és a deformált hossz hányadosát jelenti (Kok, Choy, 1999). Ha elfogadjuk azt, hogy a folyáshatárig az erő növekedése egyenletes, vagyis a függvény képe lineáris, a rugalmassági modulus állandónak tekinthető. A folyáshatárnál azonban az erő növekedése lelassul, esetenként megáll, így a modulus értéke csökkenni kezd, és az nem képes követni a görbe alakját sem.

- Deformációs munka: A feszültség – deformáció görbe görbealatti területe, a folyás, illetve a roncsoláshatárig (2.1. ábra). A tárolt (abszorbeált) energia megállapítása céljából lehet lényeges.

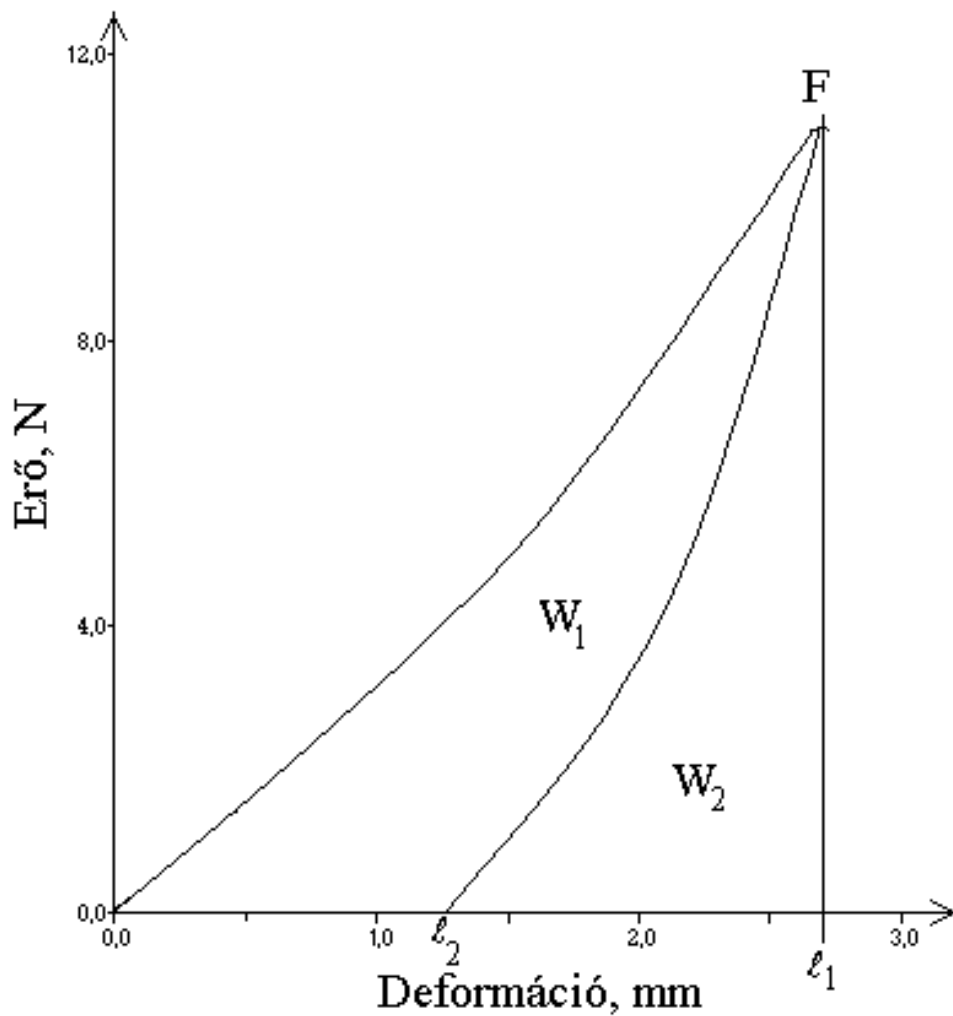


2.1. ábra Filmek reológiai jellemzői húzó igénybevétel esetén (roncsolásos görbe)

### 2.1.2. Roncsolásmentes vagy kvázi roncsolásmentes húzó-igénybevételek

Ha mérésünk során a roncsolás határnál kisebb erőknél befejezzük a terhelést, és a deformáció visszaalakulását vizsgáljuk, akkor az a folyáshatárnál kisebb erő esetén teljesen (roncsolásmentes vizsgálat), a folyás- és a roncsoláshatár közötti szakaszon pedig részlegesen (kvázi roncsolásmentes vizsgálat) visszaalakul. Teljesen roncsolásmentes esetekben ugyanaz a minta többször is mérhető. Az esetek nagy részében nem tudjuk megfelelő biztonsággal megadni a folyáshatár, illetve a roncsoláshatár értékét előre. Túl kicsi érték esetén a mintafeszítésből adódó hiba relatíve túl nagy, ill. a visszaterhelési szakaszban a műszer érzéketlen. Viszont túl nagy erő esetén – a folyáshatár illetve a roncsolás határ felett – már nincs vagy nem teljes a minta visszaterhelése. Megfelelő kiinduló érték, és lépésköz választása esetén az anyag pontosabb leírására alkalmas görbesereget mérhetünk (Arthur, 1992). Így elérhető az, hogy a folyáshatár előtti teljes szakaszt vizsgáljuk, és kiválasszuk a folyáshatárhoz legközelebbi görbéket, ahol már a mintafeszítés hibája minimális, viszont a terhelés már megfelel az alkalmazott műszernek, és beállításainak. Itt esetenként a stresszből (gyors egymás utáni mérések), illetve a minimális maradandó deformációból, és a túl hosszú mérési sorozatból adódó hibákra (pl. kiszáradás, hőmérsékletváltozás) kell figyelni.

**A hiszterézis görbék jellemzői:** Ha a terhelést a folyáshatár előtti illetve körüli erő értékeknél (rugalmas deformáció szakasza) megszüntetjük, és az anyag visszaalakulását (visszaterhelését) vizsgáljuk, hiszterézis görbét kapunk. (2.21. ábra)



2.2. ábra Histerézis mérés, és jellemzői

**Paramétereit:**

- Rugalmassági modulus: A terhelési szakasz meredeksége

$$E = \frac{dF(l)}{dl} \quad (2.1)$$

- Histerézis munka: (abszorbeált energia) a befektetett és a visszanyert energia különbsége.

$$W_1 = \int_{\ell_0}^{\ell_1} F(\ell) d\ell - \int_{\ell_1}^{\ell_2} F(\ell) d\ell \quad (2.2)$$

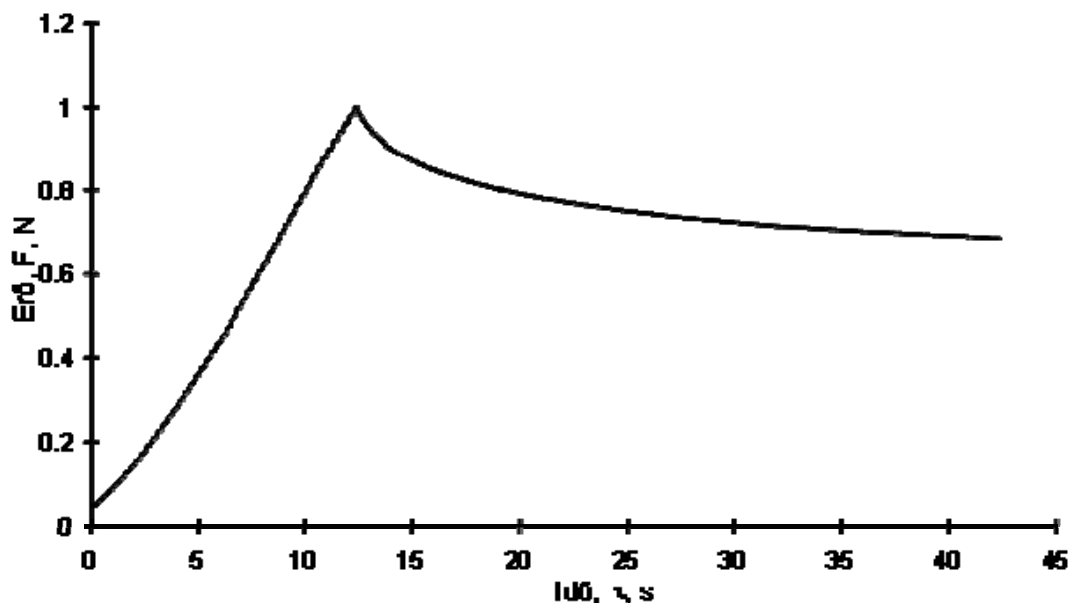
- Maradandó deformáció: A visszaterhelés végén maradó deformációs érték ( $\ell_2$ ).

A folyás-határnál kisebb erők esetén ez rövid időn belül magától megszűnik, értéke kisebb, mint a folyáshatárnál mért deformáció.

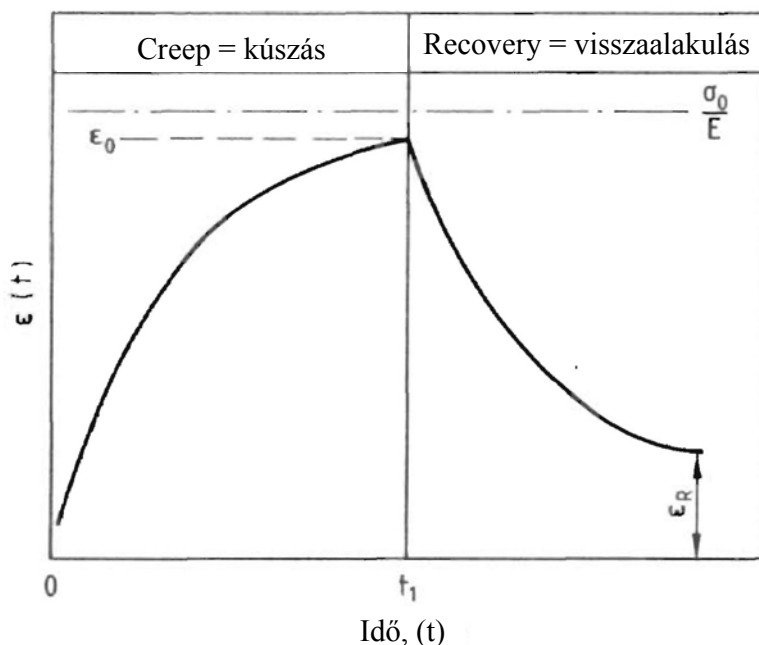
- rugalmassági fok: A maradandó és a teljes deformáció hányadosa.

$$\frac{\ell_2}{\ell_1} \quad (2.3)$$

**A relaxációs görbék jellemzői:** Ilyen típusú görbét a folyáshatár környéki erőhöz tartozó deformáció meghatározott ideig történő állandósításával kaphatunk. Az állandó deformáció közbeni erő csökkenését vizsgálva, elasztikus anyagok esetén egy *platót* ér el az erő. Az erő 67%-ig, ill. a platóig csökkenéséhez szükséges idő, a *relaxációs idő*. Ennek az erőnek a nagysága a *relaxációs erő*. A görbe általában csökkenő exponenciális jellegű, Maxwell vagy Zener modellekkel közelíthető (ld. később). (2.3. ábra)



2.3. ábra Relaxációs görbe (a terhelési szakasszal együtt).



2.4. ábra Kúszási görbe

**A kúszási görbék:** A folyáshatár erő értékének állandó tartásakor bekövetkező deformáció növekedés. (Ilyen jellegű méréseket nem végeztem, ezért jellemzőikre nem térek ki). (2.4. ábra)

## 2.2. Reológiai modellek

### 2.2.1. Kételemű reológiai modellek

#### Soros vagy Maxwell modell:

Ez a soros modell egy rugó és egy viszkózus elem soros kapcsolatából áll (2.5. ábra).

A terhelés kezdetén az összes feszültséget a rugó veszi fel. A rugó elmozdulásával a csillapító elem is mozogni kezd, majd a rugó teljes összenyomódásakor a feszültség hatását a csillapító elem veszi fel.

A rugó elem a Hooke törvényt követi. A csillapító elem a Newton törvénynek tesz eleget. A soros modellnél a deformációk összegeződnek, a reológiai egyenlet a következő alakban írható fel:

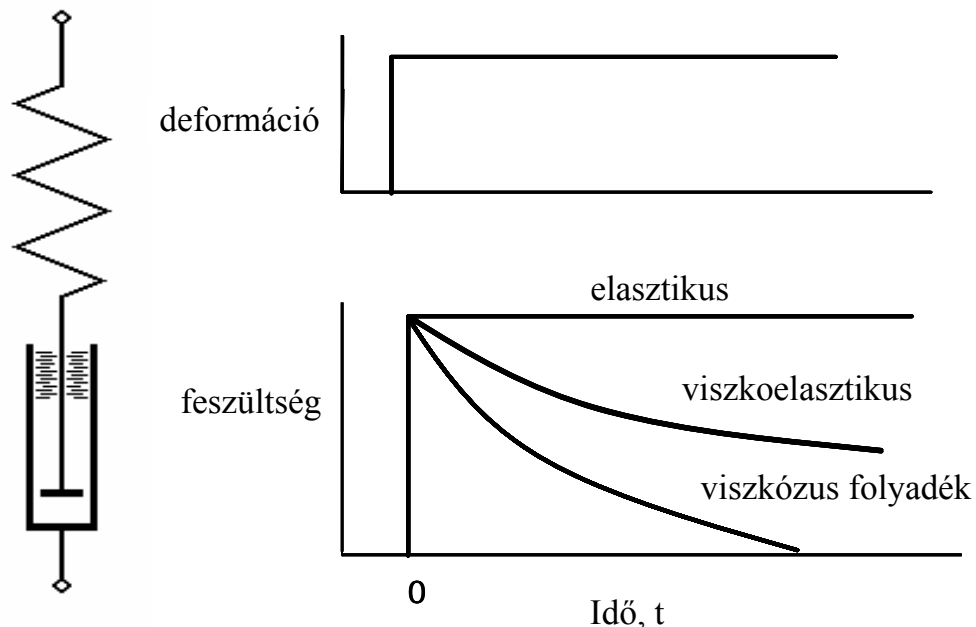
$$\varepsilon = \varepsilon_r + \varepsilon_v \text{ deriválás után:} \quad (2.4)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_r}{dt} + \frac{d\varepsilon_v}{dt} \implies \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.5)$$

Állandó megnyúlás esetén:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0 \text{ és az egyenlet integrálásával} \implies \sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{T}} \quad (2.6)$$

Azonos értékű deformáció fenntartásához időben exponenciálisan csökkenő feszültség szükséges. Ezt a jelenséget a reológiában relaxációnak nevezik.



2.5. ábra A Maxwell modell és viselkedése (Sitkei, 1981).

A valóságos anyagokban visszamaradó deformáció hosszabb idő után is tapasztalható, ez azonban a Maxwell modellből nem következik. További hibának tekinthető, hogy állandó



feszültség  $\left( \frac{d\sigma}{dt} = 0 \right)$  mellett a modell az anyagot newtoni, ideális anyagnaként kezeli (III. reológiai axióma).

A reológiai viselkedés viszonylagos. Ez azt jelenti, hogy minden reológiai anyag vizsgálata esetén szükséges az észlelési idő helyes megválasztása. A relaxációs mérések során ezt mutatja meg a Deborah-szám, amely a relaxációs, és a megfigyelési idő hányadosa:

$$D_N = t_{\text{relaxációs}} / t_{\text{megfigyelés}} \quad (2.7)$$

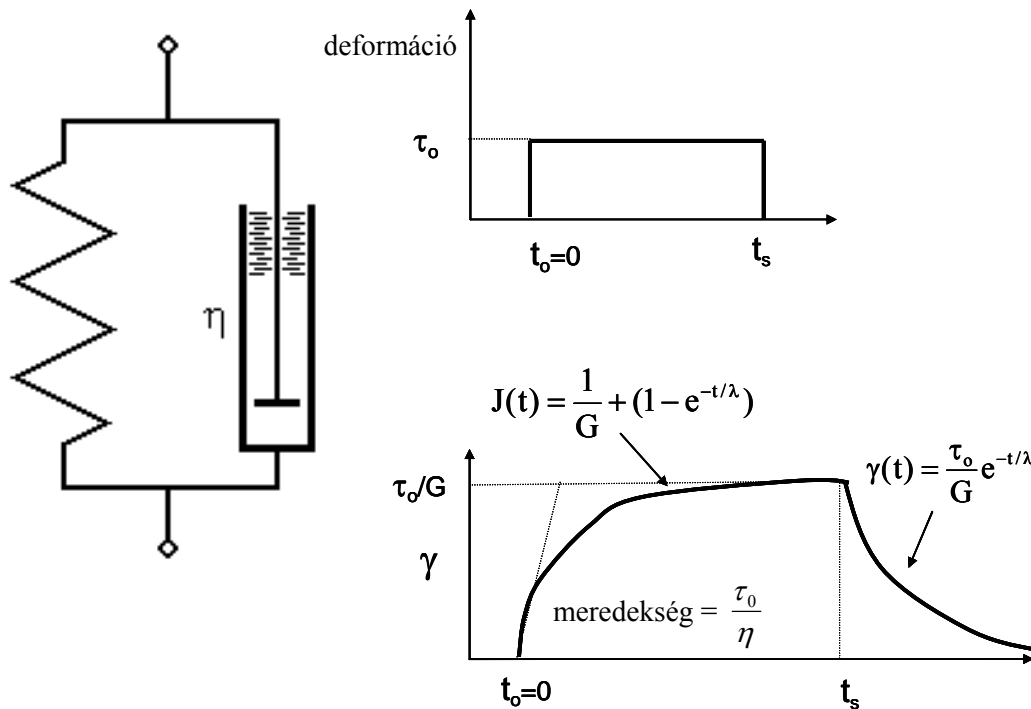
$D_N \rightarrow 0$  folyadék;  $D_N \rightarrow \infty$  szilárd

Ez az érték nagyon anyagfüggő, mert még a kőzetek is folynak geológiai időtartam alatt, viszont pl. esetben vizsgált, hidratált pektin filmek kiszáradhatnak a feleslegesen hosszú mérési idő esetén.

### Párhuzamos vagy Kelvin modell:

Az ilyen típusú párhuzamos modell egy rugó és egy csillapító elem párhuzamos kapcsolatából áll elő (2.6. ábra).

A terhelésként ható erő következtében a rugó és a csillapító elem együtt mozog. A csillapító elem a deformációtól függetlenül állandó erőt vesz fel, míg a rugó által felvett erő nulláról lineárisan növekszik.



2.6. ábra A Kelvin modell és viselkedése (Sitkei, 1981)

A párhuzamos modellnél a feszültség a rugó és a csillapító elem között oszlik meg:

$$\sigma = \sigma_r + \sigma_v, \quad \sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad \frac{\sigma}{E} = \varepsilon + \frac{\eta}{E} \frac{d\varepsilon}{dt} = \varepsilon + T \frac{d\varepsilon}{dt}. \quad (2.8)$$

Időben állandó feszültség  $\left( \frac{d\sigma}{dt} = 0 \right)$  esetén:

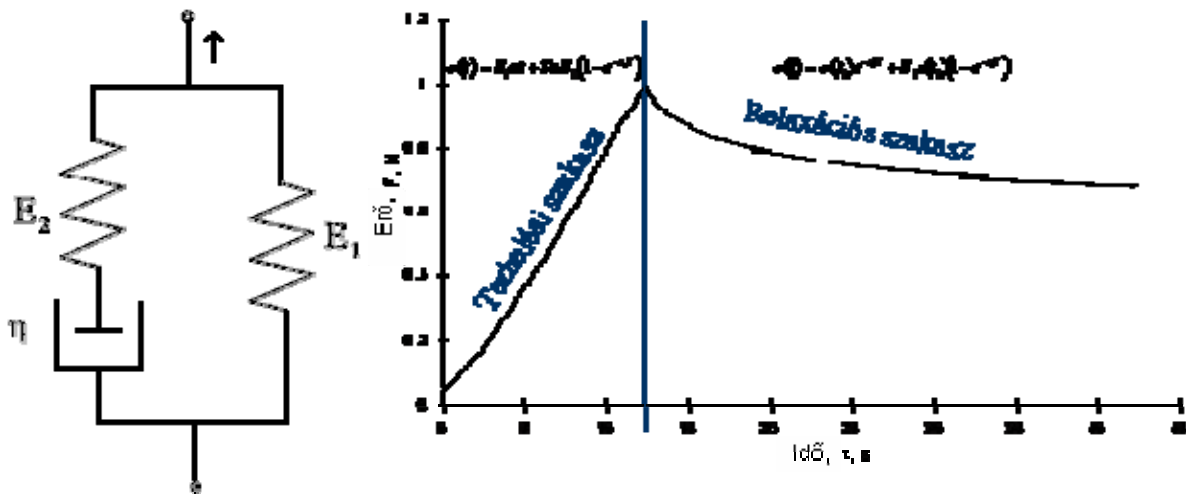
$$T \frac{d^2 \varepsilon}{dt^2} + \frac{d\varepsilon}{dt} = 0 \text{ Integrálás után } \varepsilon = \varepsilon_e - (\varepsilon_e - \varepsilon_0) e^{-\frac{t}{T}} \quad (2.9)$$

A Kelvin modellben a rugalmas deformáció hosszabb idő után asszimptotikusan közelíti meg a maximális deformációt. A deformáció megszűnése után a relaxációhoz hasonló jelenség tapasztalható.

A Kelvin modell sem írja le megfelelően az összes terhelési módra az anyagok viselkedését, pl. konstans alakváltozás  $\left( \frac{d\sigma}{dt} = 0 \right)$  esetén elasztikusként kezeli az anyagot.

### 2.2.2. Több elemes reológiai modellek

A többelemes modellek az egy vagy kételemes modellek kombinálásával, ezek egyenleteinek és görbéinek, mint görbeszakaszoknak az összeillesztésével írhatók le. Ezért az elemek számának növelésével a görbéket leíró egyenletek egyre bonyolultabbak lesznek. A legpontosabb leírást akkor kapnánk, ha minden pont pár esetét végig vizsgálnánk, de ez matematikailag lehetetlen. Ezért az anyag, mérési görbáját szakaszokra bontjuk, majd a szakaszokat modellezzük és ezek modelljeit, illetve egyenleteit kapcsoljuk össze modell és egyenlet-rendszerekké. Az egyszerűbb, matematikailag használhatóbb modellek érdekében általában csak a tipikus szakaszokat vizsgáljuk, és ezeket kapcsoljuk egymáshoz. A szakaszokra bontásnál elképzelhetők olyan szakaszok is, amelyeket az elemzésből egyszerűen kihagyunk. Ilyenek a mérés elején, a minta „megfeszülését” megelőzően felvett szakasz, amelynek alakja általában exponenciális, ezért akadályozza a kezdeti rugalmas szakasz meghatározását. Ilyen szakasz lehet még esetenként a roncsolódás utáni szakasz, ahol a nem teljes felületű, vagy nem vízszintes mentén történő szakadás miatt, a mérőműszert „becsapva” a valóságot nem fedő adatokat kaphatunk. Általánosságban a kételemes rendszerek soros vagy párhuzamos kombinációit alkalmazzák, de esetenként egy elemes, alapmodelleket is bekapcsolnak a rendszerekbe. A soros modellű rendszereknél a feszültségek összeadódnak, míg a párhuzamosoknál eloszlanak a modellágakra, és a deformációk adódnak össze. Az egyik legegyszerűbb több elemes modell a három elemet tartalmazó Zener modell, vagy más néven standard linear solid modell, ami egy rugó, és egy Maxwell modell párhuzamos kapcsolásával jön létre. (2.7. ábra) Ez a modell relaxációs típusú méréseknél használható, a rugalmassági modulus, és a relaxációs idő pontosabb meghatározására.



2.7. ábra Zener modell

Az ábrán látszik, hogy a görbe relaxációs szakasza nagyon hasonlít a Maxwell modellre, mégis leírásakor sokkal bonyolultabb egyenletet alkalmazunk, és így összekapcsolható a terhelési szakasz egyenletével. Ez azt jelenti, hogy a rugalmassági modulus két részre bontható ( $E_1$  és  $E_2$ ). Az alkalmazás feltételei közé tartozik a lassú, egyenletes terhelési sebesség alkalmazása, míg az eredeti Maxwell modellnél ez nem szükséges. (Sitkei, 1981)

A modell egyenletrendszer: A modell egy Maxwell modell és egy rugó párhuzamos kapcsolásából ered. Ennek megfelelően alapegyenletei:

$$\sigma = E_1 \varepsilon + T(E_1 + E_2) d\varepsilon/dt - T(d\varepsilon/dt), \text{ ahol} \quad (2.10)$$

$$T = \eta/E_2 \text{ a relaxációs idő.} \quad (2.11)$$

Hirtelen, gyors terhelés, és azt követően konstans deformáció esetén ( $d\varepsilon/dt = 0$ ):

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\frac{t}{T}} + [E_1/(E_1 + E_2)] \sigma_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T}}\right) \quad (2.12)$$

De mert, hogy a hirtelen, gyors terhelés általában nem kivitelezhető, így egyenletes sebességű ( $v_0$ ) terhelést szokás végezni:

$$\varepsilon = (v_0/L)t = at, \text{ ahol} \quad (2.13)$$

$$a = d\varepsilon/dt$$

Ezek behelyettesítése után a differenciál egyenletek megoldásai:

Terhelési szakasz

$$\sigma(t) = E_1 at + TaE_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{T}}\right) \quad (2.14)$$

ahol:  $E_1$  = a terhelőerő alkalmazásával egyidejű rugalmas deformáció rugalmassági modulusa

$E_2$  = a terhelőerő alkalmazásához képest késleltetett rugalmas deformáció rugalmassági modulusa

Relaxációs szakasz

$$\sigma(t) = \sigma(t_1) e^{-\frac{t}{T}} + E_1 \varepsilon(t_1) \left(1 - e^{-\frac{t}{T}}\right), \quad (2.15)$$

ahol:  $\sigma(t_1)$  = terhelő feszültség

$\varepsilon(t_1)$  = terhelő deformáció

$$\sigma_\infty = E_1 \varepsilon(t_1)$$

### 2.2.3. Nem-lineáris anyagok modelljei

A valóságos anyagok nagy része (pl. üvegszerű anyagok, polimerek) csak nem-lineáris anyagként írhatók le. Ez azt jelenti, hogy valamilyen eltérést mindig tapasztalunk az eredeti, lineáris, illetve lineárisra visszavezethető modellektől. Ez az eltérés csökkenthető, újabb és újabb modell-elemek beépítésével, de ez egyre bonyolultabb összefüggéseket eredményez, és egy bizonyos határ után már nem javít lényegesen a közelítés pontosságán. A másik lehetőség egy kísérleti úton meghatározható konstans hatványkitevő bevezetése, ami az eredeti modelltől való eltérést mutatja. Ez a konstans valószínűleg anyagfüggő. Az irodalom ezt a konstans  $\beta$ -nak nevezi, és az  $e^{-\frac{t}{T}}$  tartalmú tag(ok) hatványkitevőjeként javasolja bevezetni. Így például a Maxwell modell eredeti egyenlete (2.6) a következőképpen módosul: (Kohlrausch fractional stretched exponent formula = szakaszosan nyújtott exponenciális egyenlet):

$$\sigma = \sigma_0 \left( e^{-\frac{t}{T}} \right)^\beta \quad (2.16)$$

A  $\beta$  konstans kísérleti úton kimérhető konstans. A Maxwell modell esetén lecsengési tényezőnek nevezzük. Általános rugó modell esetén szilárdulási vagy keményedési tényezőként találkozunk vele. Értéke nagy általánosságban  $0,3 \leq \beta \leq 0,8$ . (Dobrev et al, 1997)

A  $\beta$  fizikai értelme, hogy a számított relaxációs idő, egy aggregátumonkénti átlag. Vagyis molekuláris szinten több relaxációs idő is elképzelhető, és ezek spektrumának szélességét jelenti a  $\beta$ . Ha ez az érték 1, vagyis a függvény exponenciális, csak egyféle relaxációs idő létezik (Maxwell modell szerint viselkedő anyag). Minél közelebb van ez az érték 0-hoz, annál szélesebb a spektrum. 0 esetén mindenféle relaxációs idő elképzelhető lenne (ilyen nincs) (Pik-Yin Lai, 1995).

### 2.2.4. Polimerek reológiai modellezése

Műanyag fóliák reológiai viselkedését vizsgálta egy kutatócsoport a Gödöllői FMI-ben. Vizsgálataik során Instron típusú anyagvizsgáló műszert használtak. Az általuk alkalmazott MSz EN ISO 527-1, 527-3 szabvány szerinti módszer – véleményem szerint – csak nagy mintaméretek, és nagy deformáció-tűrés esetén alkalmazható, a túl nagy mérési sebesség, és az előfeszítés miatt. Vizsgálataik alapján a fóliák viszkoelasztikus rendszerként viselkednek. Ennek megfelelően relaxációs méréseik leírására a Maxwell, és a háromelemes Poynting-Thomson test relaxációs modelljét (más irodalmi források Zener modellnek nevezik) találták a legalkalmasabbnak. A háromelemes modell jellemzői eredményeik alapján

alkalmazhatók a különböző gyártású és összetételű fóliák elválasztására. Eredményeik szerint bonyolultabb reológiai modellrendszerek alkalmazása nem vezet lényegesen pontosabb eredményre, és azok gyakorlati felhasználhatósága is megkérdőjelezhető, a nehezen használható peremfeltételek, és anyagegyenletek miatt (Bellus-Csatár, 2004).

### **2.3. A pektinek fogalma, funkciója, és a növények pektintartalma**

A pektinek a magasabb rendű növények sejtfalában található komplex poliszacharidok. Funkciójuk a sejtek, és a sejtfal anyagainak összeragasztása, cementálása. Az elsődleges sejtfal növekedési fázisa alatt termelődnek, és a sejtfal szárazanyagának kb. 1/3-át alkotják a kétszikűekben, és néhány egyszikű növényfajban. A legkevesebb pektint a *Graminae* család fajaiban találták. Az egyszikűek pektintartalmáról még viszonylag kevés ismeret áll rendelkezésre, de egy részük normál mennyiségben tartalmaz pektint. A legtöbb pektin a sejtek közötti rétegben, a szomszédos sejtek elsődleges sejtfalai között található. A legnagyobb koncentráció a középlemezben (middle lamella) van, és innen kiindulva a sejtmembrán felé mennyisége csökken. Relatív nagyobb mennyiség található a lágy növényi szövetekben, a gyors növekedés fázisában. Sok-sok éve vitatott kérdés, hogy a kalciummal stabilizált ionos vagy a kovalens kötések a fontosabbak a sejtfalban. Más vélemények is találhatók az irodalomban, amelyek bizonyos mennyiségű szabad pektin (hideg vízzel kioldható) mennyiségről számolnak be.

A pektineknek jelentős szerepük van a növényi szövetek szilárdságában és szerkezetében. Szerepét tekintve hasonló az állati szervezetek intercelluláris anyagaihoz, pl. kollagénhez. A növényi sejtfal erőssége függ a sejtek orientációjától, a mechanikai tulajdonságoktól, és a pektinek, cellulóz rostok közti kötődésétől. A pektinek egy része glükozidkötéssel kapcsolódik a xiloglükán lánchoz, amely kovalens kötéssel kötődik a cellulózhoz.

#### **A pektineknek kétféle szilárdító hatása van a szövetekben:**

1. a fiatal szövetekben a szabad karboxil csoportok számát növelik, és így több és erősebb kalciumkötés jön létre a pektin polimerek között,
2. a felmelegedett szövetekben csökken a  $\beta$ -eliminációs pektin-depolimerizáció.

Sok növény esetén (paradicsom, alma) a metoxilációs fok (degree of methoxilation, DM) csökkenése nem jár szilárdulással az érés folyamán, mert a húsos gyümölcsökben a pektin enzimes lebontása következik be. Az általános koncepció szerint az állomány változását a sejtfal-pektinek poligalakturonázos hidralizációja okozza (Thakur et al, 1997).

Használható mennyiségű pektin előállításához nagymennyiségű, és jó minőségű alapanyag szükséges. A nedves állapotú nyersanyag hajlamos lehet gombás fertőzésekre, ami pektin enzimek (dezészterező, és depolimerizáló egyaránt) termelődését okozhatja. A citrusfélék gyümölcsének héja például jelentős pektin-metilészterázt tartalmaz, ami dezészterezett pektinblokkokat okoz. Ez néhány alkalmazás esetén nem elfogadható. A pektin kivonást rögtön a gyümölcslékészítés után kell elvégezni, vagy a nyersanyagot meg kell szárítani. A szárítás a pektin hő labilitása miatt pektinvesztést okoz. A citrusfélék gyümölcsének héjából nagyon jól használható pektin készíthető, alapos mosás (citromsavtól) és óvatos szárítás után (az enzimeket elpusztító, de a pektint kímélő szárítás szükséges). Az almapulp (velő) feldolgozása bonyolult, ezért érdemesebb először megszáritani. Néhány almafajta esetén a lé kinyeréséhez erős enzimeket használnak, ami a pektin pusztulásához vezet. Hasonló hátrányos tulajdonságok vannak a cukorrépa esetén is, ahol az alacsony cukorkinyerési költség érdekében használnak olyan enzimeket, amelyek a pektint károsítják. Így rossz gélesedési tulajdonságokkal rendelkező pektin vonható csak ki belőle (alacsony molekulatömegű pektin).

## 2.4. A pektinek általános szerkezeti tulajdonságai

A pektinek heteropoliszacharidok, amelyek fő komponensei a galakturonsav, a metanol, és néhány egyszerű cukor (2.9. ábra). Egy részük ecetsav molekulákat is tartalmaz. A galakturonsavlánc karboxilsav csoportjai egy- ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) és két- ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) vegyértékű ionokkal semlegesítődnek, vagy részben metanollal észterezettek. A hidroxil csoportok egy része acetillált.

### 2.4.1. Molekulatömeg

A pektinek molekulatömege az irodalom alapján nagyon változó, 10000–400000-ig találunk megadott értékeket, a pektinforrás és a kivonási mód függvényében (2.1. táblázat). Általában kapilláris viszkozitás-mérési módszer segítségével határozható meg.

2.1. táblázat Pektinek molekulatömege (Fogarty and Kelly, 1983)

Pektin forrás	Molekulatömeg, g/mol
Alma, citrom	200000–360000
Körte, szilva	25000–35000
Narancs	40000–50000
Cukorrépa pulp	40000–50000

### 2.4.2. Protopektin

Vízben nem oldódó eredeti pektin tartalom. Általában, csak ez található a gyümölcsökben, és a növényi szövetekben, kivéve a gyümölcsérés kezdetét követően.

#### **A vízdíhatatlanság okai:**

- Sokkal nagyobb molekulatömeg, mint a többi pektin.
- A szálas pektin makromolekulák mechanikai hálózatot hoznak létre egymással, és a sejtfal egyéb polimerjeivel (cellulóz, hemicellulóz, lignin).
- Észterkötések kialakulása a pektinek karboxilcsoportjai és az egyéb sejtfal alkotók hidroxil csoportjai között.
- Lakton kötések kialakulása az összegabalyodott pektinmolekulák között.
- Pektát képződések a pektin molekulák karboxil- és a fehérjék bázikus csoportjai között.
- Többértékű ionos kötések ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) a karboxil csoportok és a sejtfal különböző összetevői között.
- Pektin alkotók közötti másodlagos kötések (H-híd, molekuláris kötések) (Sakai et al, 1993).

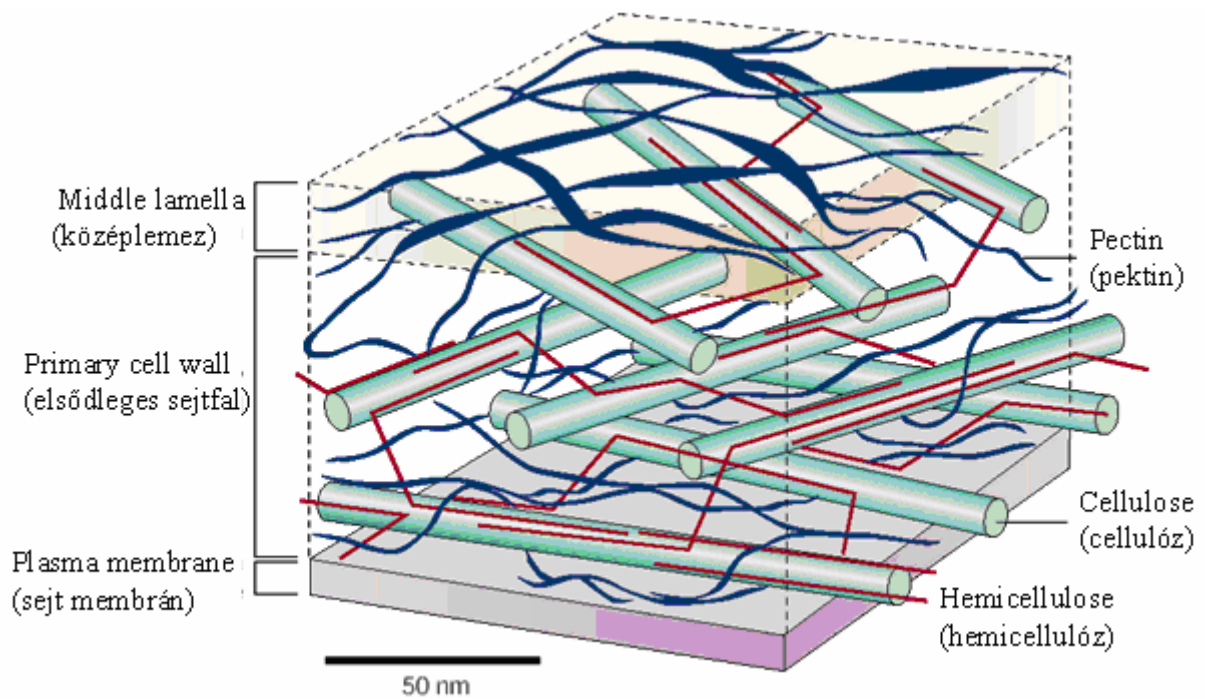
### 2.5. *A pektin szerkezeti változásai a növényekben*

A magasabb rendű növények sejtfala és sejtjei nagyrészt poliszacharidokból, kisebb mennyiségű strukturális glikoproteinekből, fenolészterekből, (feruliksav, kumariksav), ionos vagy kovalens kötéssel kapcsolódó ásványokból (pl. Ca, B), és enzimekből állnak. A sejtfal legfontosabb poliszacharidjai a cellulózok és a pektin.

#### **A sejtfal anyagai: (2.8. ábra)**

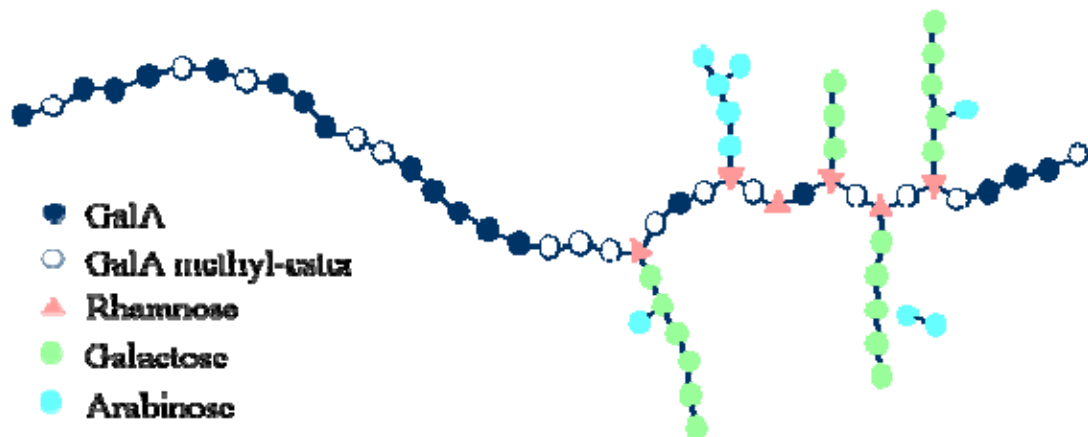
- Pektin poliszacharidok 35 %
- Cellulóz 30 %
- Hemicellulóz 30 %
- Fehérjék 5 %

A bemutatott strukturális elemek jelentősen függenek attól, hogy milyen növényi szövetben találhatóak (Voragen et al, 1995)



2.8. ábra A sejtfa sematikus szerkezete

A növényi sejtfa alkotói közül a pektin felelős a texturális tulajdonságokért, mint pl. firmness. A pektin elsődleges szerkezetét tekintve hosszú galakturonsav láncokból áll, amelyeket bizonyos távolságoként ramnóz csoportok szakítanak meg. (2.9. ábra)

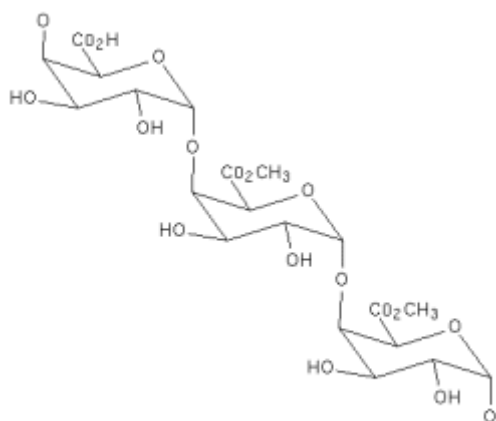


2.9. ábra A pektin szerkezete

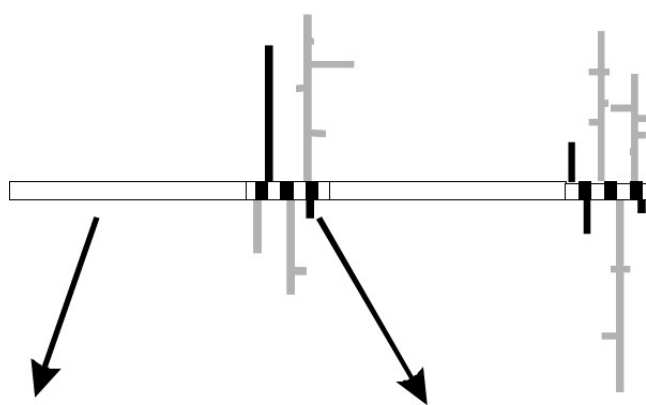
Az érés kezdetén az etilén hormon néhány biokémiai folyamatot aktivál. Ezek közül az egyik, a poligalakturonáz szintézise. Ez az enzim katalizálja az  $\alpha$ -(1,4)-glükózid kötések hidrolitikus bontását a pektin galakturonsav egységei között. Vagyis a pektin depolimerizációját okozza. Ennek a degradációnak a sejtfa lágyulása a következménye a termésekben. Hasonlóképpen a sejtfa lágyulását okozzák a cellulázok, a galakturonázok és a pektin metilészterázok. Az említett enzimek egy részének hatására a pektin átlagos molekula tömege is lényegesen csökken. (Huber et al, 2001)



## 2.6. A pektinek molekula szerkezete



2.10. ábra Galakturonsav monomerek

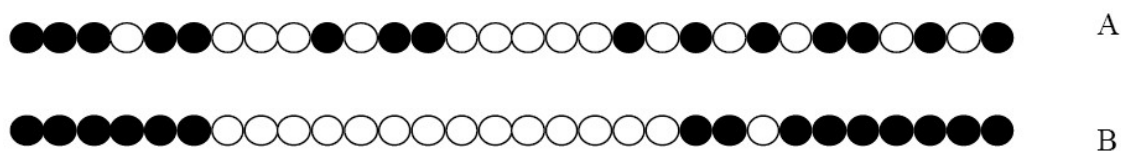


Smooth region  
Elágazás nélküli szakasz

Hairy region  
Elágazásos szakasz

2.11. ábra Elágazásos és elágazás nélküli szakaszok

Általában a pektinek nem rendelkeznek egzakt szerkezettel (Pérez et al, 2000). A D-galakturonsav monomerek (2.10. ábra) a legtöbb pektin molekulában 'smooth' és 'hairy' régiókból álló blokkokban találhatók (2.11. ábra). A molekula az oldatban nem képez egyenes láncolatot, hanem nagyfokú flexibilitással kiterjed, és feltekeredik. A 'hairy' régiók még rugalmasabbak, és felfüggesztett arabinogalaktan részeket is tartalmaznak. A karboxil csoport mintegy ki akarja csomagolni a pektin molekula struktúráját. Ennek eredményeként negatív töltéssel rendelkezik. Ezek az alkotók kettős pozitív töltésű kationokkal kapcsolják egymáshoz a láncokat. A metilészterezett karboxil csoportok erősebben hidrofóbok és határozottan eltérő hatásúak, mint a környező vízmolekulák. A pektin tulajdonságai főként az észterezettség fokától függenek. Az észterezettség fok az észterezett karboxil csoportok száma, (%). Az észterezettség fok lehet alacsony (<50%), közepes ( $\approx 50\%$ ) és magas (>50%). Az észterezett monomerek eloszlásukat tekintve lehetnek random és blokk elrendeződésűek (2.12. ábra). A későbbiekben látni fogjuk, ennek is jelentős szerepe van a tulajdonságok kialakításában. Az észterezett molekulák random és a blokk eloszlása töltés eloszlást is eredményez, ami befolyásolja a további szerkezetek kialakulását. A kétféle szerkezet között nehéz éles határt szabni, általában az irodalom (Guillotin, 2005) a 8 észterezett monomernél nagyobb egységeket tartalmazó szakaszokból álló pektineket nevezi blokknak. Természetesen a molekulaláncok egymáshoz kötődésével ezek az eloszlások vegyessé válnak, és tulajdonképpen csak statisztikai eloszlást jelentenek. A vizsgálati módszerük is erre épül (Guillotin, 2005).



2.12. ábra A. Random, B. Blokk eloszlás, közepes, kb. 50%-os észterezettségi fok esetén.

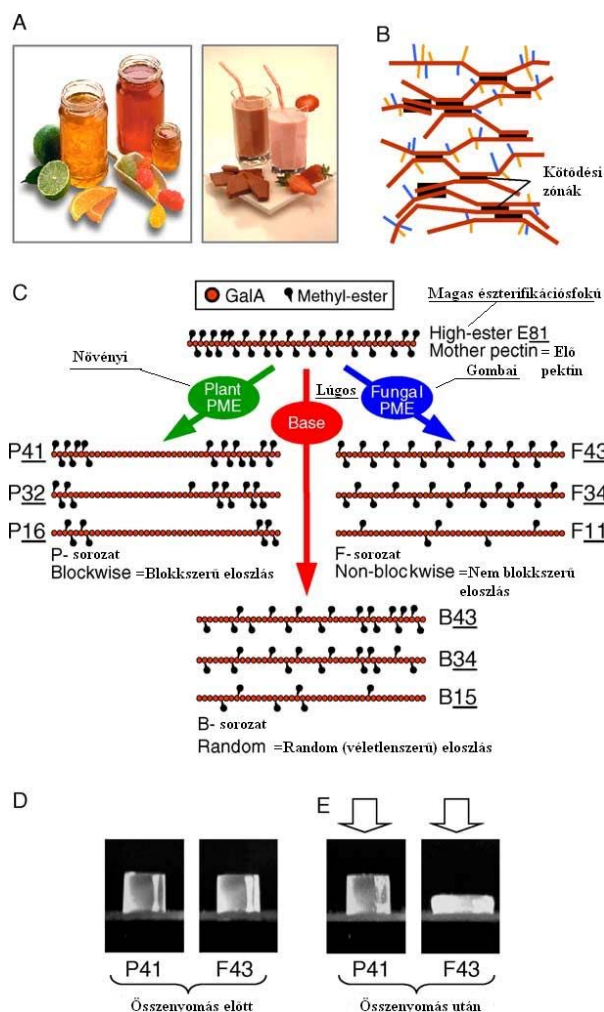
(○ nem észterezett, ● észterezett pektin molekula)

A molekulaláncok egymáshoz kötődéséből keletkező térszerkezet kialakulását gélképződésnek nevezzük.

A különböző észterezettségi fokú, és észtereloszlású pektinek gélképződési feltételei, és a képződött gél reológiai tulajdonságai eltérőek. A gélképződés befolyásoló tényezői a hőmérséklet, a pektin típus, az észterezettségi-, és az amidációs fok, a pH, a cukor és a kalcium koncentráció.

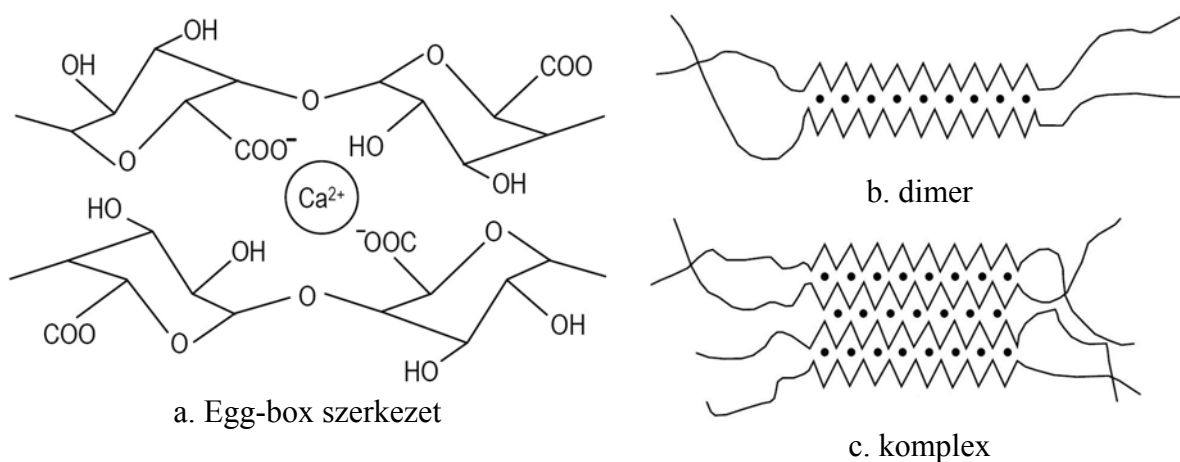
Magas észterezettségi fok esetén hidrogén híd kötések segítségével jön létre a gélképződés, magas cukorkoncentráció, és alacsony pH mellett. Ez víz, és oldott anyag (pl. cukor) csapdákat eredményez (2.13.B ábra). Különbözőképpen végzett dezészterezési eljárások különböző észterezettségi eloszlásokat adnak eredményül (2.13.C ábra). Növényi eredetű észteráz enzimek blokk, gomba és bakteriális eredetű észteráz enzimek „non-block”, bázikus dezészterezést okozó anyagok (pl. NaOH) random eloszlású pektint eredményeznek. A kapott gélek reológiai tulajdonságait hasonlítja össze a 2.13.D ábra. A kompressziós vizsgálat eredménye azt mutatja, hogy a blokk eloszlású gél elastikus viselkedésű a folyáshatárnak megfelelő erő hatására, a „non-block” eloszlású pedig nem. A bázikus dezészterezés még inkább random eloszlást eredményez, ami az elasticitás további csökkenését okozza, és plasztikus viselkedéshez vezet. (Williem et al, 2006)

Az alacsony észterezettségi fokú pektinek (< 50%) csak  $\text{Ca}^{2+}$ -ionokkal hoznak létre gél szerkezetet. Két, spirális lánc kapcsolódik egymáshoz, di-kation híd segítségével, egg-box szerkezet jön létre (2.14.a. ábra). A csatlakozási zóna kb. 14-20 molekula hosszúságú (Ralet et al, 2001). A láncok egymáshoz kapcsolódva dimereket (2.14.b. ábra) ill. komplexeket (2.14.c. ábra) alkotnak. A gél-szerkezet erőssége  $\text{Ca}^{2+}$  koncentráció növelésével erősödik, magas hőmérséklet vagy alacsony pH ( $\text{pH} < 3$ ) hatására gyengül. ( $\text{Mg}^{2+} \ll \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ )  $\text{Na}^{+}$  - és  $\text{K}^{+}$ -ionokkal nem alakul ki gél szerkezet. (Lotens et al, 2003)



2.13. ábra Különböző töltéseloszlású, HM pektinek „előállítás” és gélesedése

- A. A pektinek felhasználási területe, illetve forrásai (pl. lime)
- B. A HM pektinek gélesedése,
- C. Különböző dezészterezési eljárások hatása az észterezett molekulák eloszlására,
- D. Kompressziós kísérlet eredménye a kapott géleken



2.14. ábra Alacsony észterezettségi fokú pektinek gélképződése

A legtöbb növényben eredetileg magas észterezettségi fokú pektin képződik, de ez az érés során dezészterezező enzimek segítségével alacsony észterezettségi fokúvá alakul (William et al, 2006, 2.2. táblázat)

2.2. táblázat Pektinek észterezettségi és acetillációs foka (Voragen et al, 1986)

Pektin forrás	Észterezettségi fok, %	Acetillációs fok, %
alma	71	4
burgonya	31	14
cukorrépa	55	20
körte	13	14
mangó	68	4
citrus-félék	64	3
napraforgó	17	3

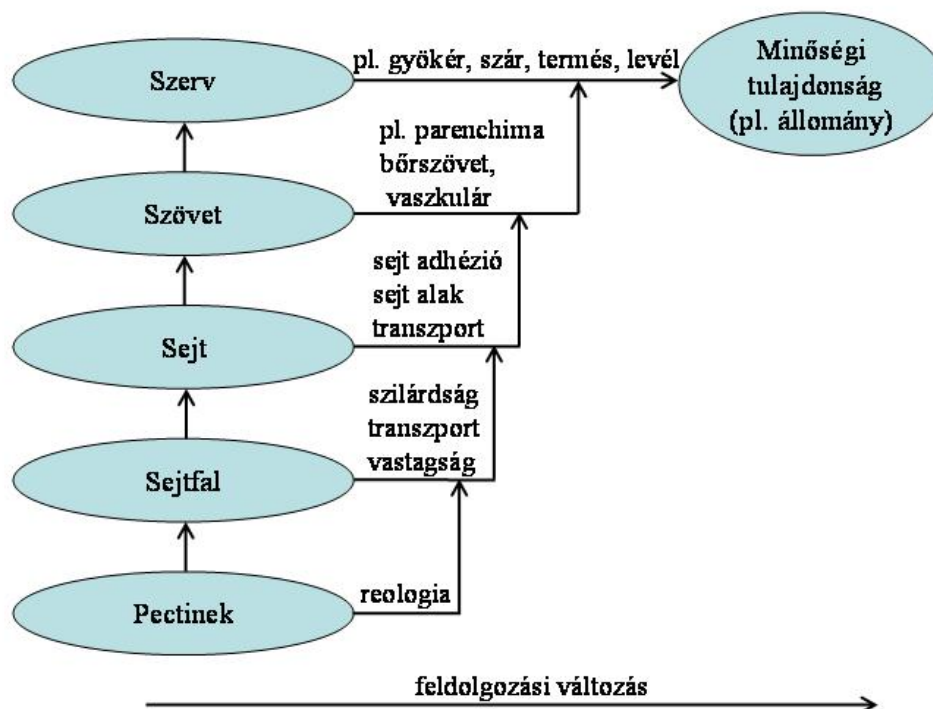
### 2.6.1. A pektin strukturális tulajdonságai és az élelmiszer termékek

Az élelmiszerek minősége nagyon sok, részben szubjektív paraméter összességét jelenti. Ezek között az érzékszervi paraméterektől (pl. íz, állomány, külső megjelenés stb.) kiindulva, a táplálkozási hatásokon keresztül, a vásárlók által részben vagy egészben elfogadott feldolgozási paraméterek is megtalálhatók. Ebből kiindulva a minőség nagyon komplex fogalmába rendkívül sok paraméter és méréstechnikai módszer tartozik. Mindezek együttesen alakítják ki a minőségi karaktert. Így az élelmiszerek minőségének fejlesztésében a kutatás feladata a paraméterek mind pontosabb és mind sokrétűbb meghatározása, kapcsolati rendszerük tisztázása. A fogyasztó szemszögéből kiindulva a legfontosabb kérdések, hogy hol, mit, hogyan és mennyiért fog megvenni. Ebből a nézőpontból nézve a minőség objektív és szubjektív paraméterek hierarchikus rendszere, amiben a fontossági sorrend is szubjektív. Így lehetőség szerint minél több paraméter pontos meghatározása szükséges, hogy azután kiválogathassuk ezek közül azokat, amik a fogyasztók számára lényegesek. Nem mindegy persze az sem, hogy hol és kinek akarunk eladni. Lehet, hogy kevesebb, lehet, hogy több paraméter együttes megadása a megfelelő. A termék paramétereit és azok dimenzióit úgy kell megválasztani, hogy azok motiválják a fogyasztót a vásárlásra és a visszatérésre is (ez a marketing feladata). Ebben a paraméter rendszerben kapnak helyet, és mindfontosabb szerepet, az élelmiszerekben előforduló pektin vizsgálatai is.

**A pektin élelmiszerrel való kapcsolatba kerülése több úton lehetséges, mint pl.:**

1. Az élelmiszer természetes alkotója, pl. a növényi sejt felépítője (2.15. ábra),
2. Az élelmiszer biológiai funkcióját (pl. gyógyhatás) kiváltó hozzáadott anyag
3. A feldolgozás során hozzáadott illetve felhasznált adalék- vagy/és segédanyag

4. Az élelmiszert – vagy annak alkotóit – beborító csomagoló anyag.



2.15. ábra A pektinek reológiai tulajdonságainak helye az élelmiszer minőségében

A betöltött funkciók közül, az elsőt kivéve, a sejtekből kivont pektinekről van szó. Ezeknél lényeges az, hogy a kivonás során élettani funkcióik minél kevesebbet változzanak, vagy esetleg javuljanak. A paraméterek közül mindinkább a fizikai vizsgálati módszerekkel mérhetőek kapnak szerepet, mert ezek nem, vagy csak kismértékben változtatják meg az élelmiszert, illetve annak alkotóit, mivel a paraméter vizsgálatához minimális előkészítés szükséges, és a vizsgálat illetve az előkészítés során a minőség kevésbé változik meg. A feldolgozáskor viszont az azzal járó, pektinek károsító tényezők (főzés, mechanikai igénybevételek) szerepét és hatását is vizsgálnunk kell. Ehhez tartozik még az az út, amit az élelmiszer az előállítástól a felhasználásig, elfogyasztásig megtesz, illetve az elfogyasztás, felhasználás után a biológiai funkció megvalósításáig (Waldron et al, 2003)

**A pektinek az előbbiekben említett négyes funkciót a következőképpen töltik be:**

1. A gyümölcsök sejtfalának egyik legfontosabb ragasztó anyaga, ami a gyümölcs érése és az élelmiszerré feldolgozás során jelentős kémiai és fiziológiai változásokon megy át, részben elbomlik, mennyisége és minősége megváltozik.
2. Az élelmiszergyártás során gélstruktúra (kocsonyás állomány) kialakítója, dzsemek, lekvárok, jellyk esetén.
3. Típusától függően diabetikus élelmiszerekben is felhasználható és a kutatások szerint rákellenes és emésztést segítő hatással is rendelkezik.

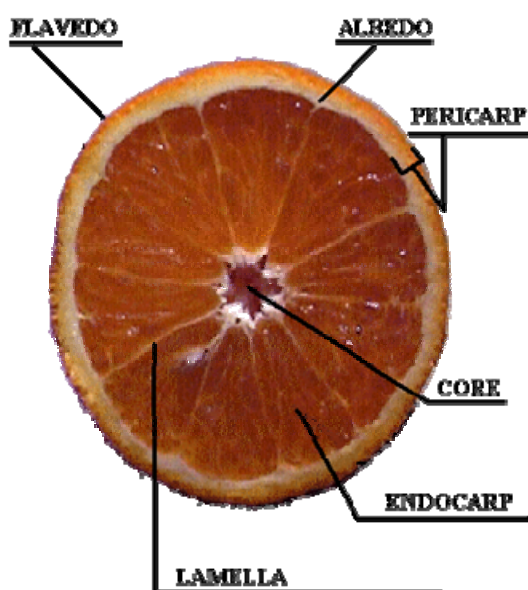
4. Csomagoló anyagként – pektinfilmm – mint ehető és/vagy lemosható, elhatároló anyag, ami esetenként csak arra szolgál, hogy a fogyasztás pillanatáig az alkotó részeket szárazon, és különválasztottan tartsa (pl. kapszula), vagy az eltarthatósági időt megnövelje.

## 2.7. A pektin előállítás nyersanyagai

Főként *citrusfélék* (2.16. ábra) és alma a közönséges pektin gyártás alapanyaga. Citrusfélékből, főként citrom és lime (*Citrus medica*) héjából, esetleg narancsból, grapefruitból állítják elő a közönséges pektineket.

A citrusfélék héja, a juice és olaj préselés során marad vissza, jó minőségű és magas (20-30% szárazanyag) pektintartalommal.

Az *almavelő* (2.10. ábra) az alma juice préselés után marad vissza, és szintén nyersanyagul szolgál a közönséges pektin gyártásához. Pektin tartalma csak 10-15% szárazanyag, lényegesen kisebb, mint a citrusféléké. Ezek a pektinek általában sötétebbek (barnás árnyalatúak), mint a citrusfélékből készítenek, de funkcionális tulajdonságaikat tekintve nincsenek számottevő különbségek. (WWW.OBIPEKTIN.COM 2.3. táblázat)



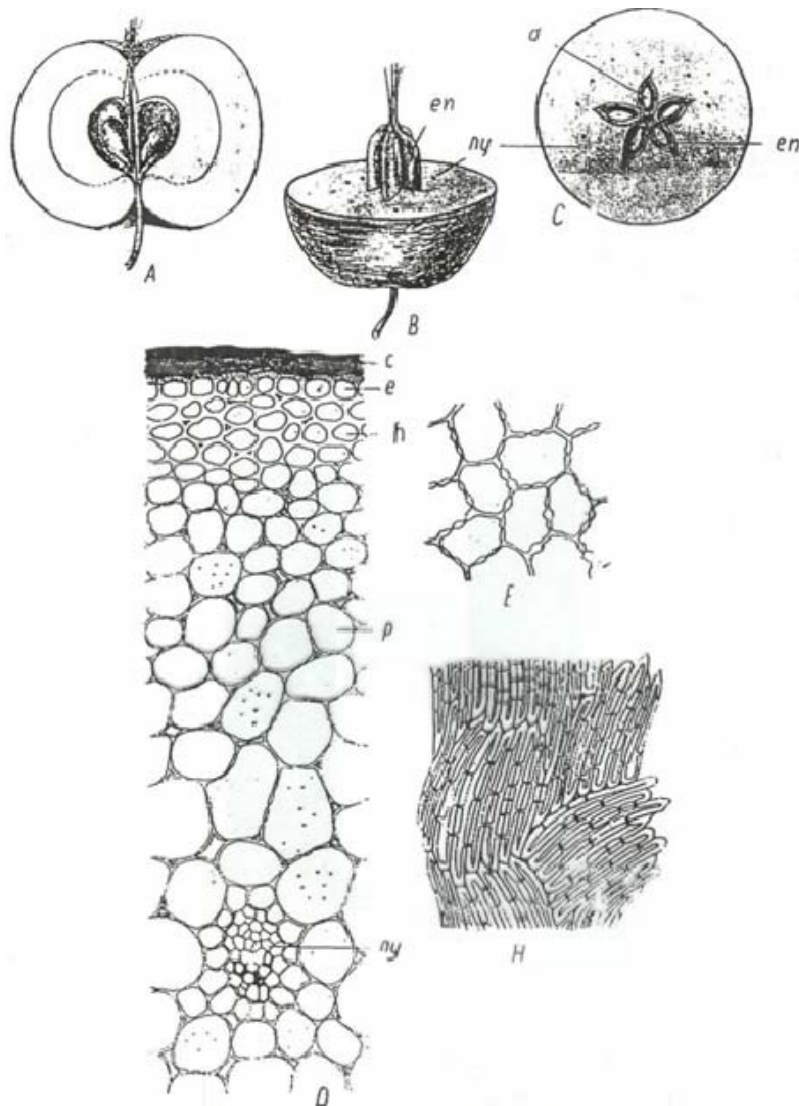
- Flavedo = A héj külső, színes része (főként olajokat, szteroidokat, pigmenteket tartalmaz)
- Albedo = A héj belső, fehér része (a legtöbb pektint tartalmazó rész)
- Pericarp = Flavedo + Albedo
- Core = magtok, magház
- Endocarp = gyümölcshús (pulp) (szénhidrátokat, szerves savakat, vitaminokat, lipideket, aromás vegyületeket tartalmaz)
- Magvak (nyers fehérjéket, és olajokat tartalmaznak)
- Lamella = rekesz elválasztó héj

2.16. ábra Citrusfélék gyümölcseinek pektin gyártás során felhasznált részei

Korábban, a Második Világháborúig Európában, Svédországban és a Szovjetunióban később is használták a *cukorrépa cukorgyártási hulladékát* is pektin készítésre, de a mai cukorgyártási technológiák károsítják az acetil-észtereket. Egyéb források lehetnek még a *napraforgó olajgyártási hulladéka*, és a *mangó*. (Rolin, és De Vries, P. Harris szerk. 1990)

2.3. táblázat Az alma és a citrus pektin közti különbségek (WWW.OBIPEKTIN.COM)

	Alma pektinek	Citrus pektinek
Kémiai szerkezet	nagyobb molekulatömeg (90 000-130 000 g/mol) hosszú oldalláncok terpén mentes több flavonoid több hemicellulóz, keményítő, xilan normális észterezettség	kisebb molekulatömeg (60 000-90 000 g/mol) rövid oldalláncok terpént tartalmaz kevesebb flavonoid kevesebb hemicellulóz, blokk észterezettség
Megjelenés	sárgásbarna színű	világosabb, fehérés bézs színű
Reakcióképesség	kalciummal kisebb	kalciummal nagyobb
Állomány	lágyabb, viszkózusabb gél gyengébb öregedési tendencia kellemesebb szájérzetet nyújt	keményebb, elasztikusabb gél erősebb öregedési tendencia
Íz	támogatja a gyümölcsök természetes ízét	a természetes ízt keserűbbé teszi



A: termés  
hosszmetszetben  
B, C: termés  
keresztmetszetben  
D: a termés húsának  
mikroszkópos szerkezete  
E: epidermisz felülnézet  
H: endocarpium-részlet

c: kutikula  
e: epidermisz  
h: hypodermisz  
p: parenchyma  
ny: szállító nyaláb  
en: endocarpium  
d: mag

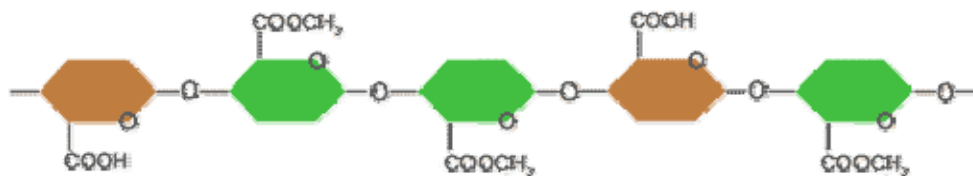
2.17. ábra Az almatermés szöveti felépítése (Szalai, 1968)



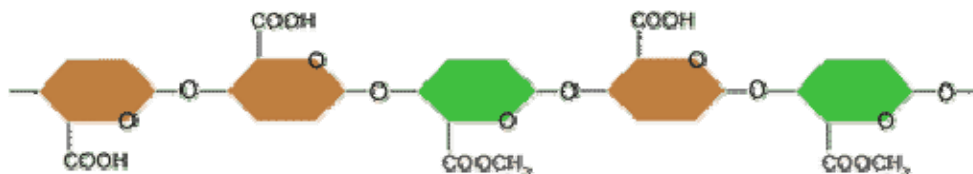
## 2.8. A pektin gyártás legfontosabb lépései

Az ipari méretű pektingyártás általános alapanyagait az előző fejezet mutatja. Attól függően, hogy milyen típusú, HM vagy LM pektin előállítása a gyártási cél, az előállítás három vagy négy lépésben történhet:

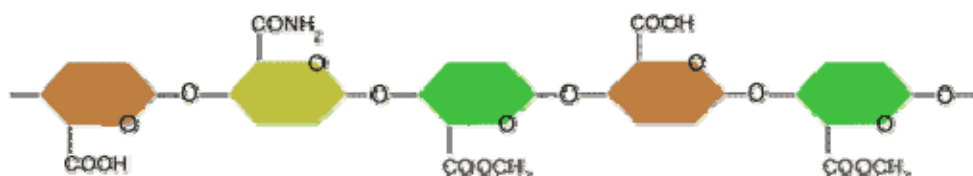
1. Növényi anyagból történő kivonás. (Forró, savas oldattal)
2. A folyékony kivonat tisztítása. (Centrifugálással, többszöri szűréssel, majd szépítő szűréssel.)
3. A pektin elválasztása az oldattól. Koncentrált pektin-oldatból (2-4%) alkohollal, vagy hígított oldatból (0,3-0,5%) alumínium sókkal. Ez utóbbi esetén savanyított alkoholos mosás, és gyenge bázikus alkoholos semlegesítés szükséges. (HM-pektin esetén ez az utolsó lépés) (2.18. ábra)
4. Dezészterifikáció LM-pektin esetén. (2.19. ábra)



2.18. ábra HM pektin (DM>50%)



2.19. ábra LM pektin (DM<50%)



2.20. ábra Amidált LM pektin (DM<50%, AM<25%)

Ha a gyártás végső célja amidált pektin, akkor a 4. lépés az amidálás, ami észtercsoportok egy részének amidcsoportokkal való helyettesítését jelenti. (2.20. ábra) Így az amidált pektinek alacsony észterezettségi és amidifikációsfokúak, tulajdonságaik különböznek mind a HM, mind a LM pektinekétől.

A negyedik lépés történhet a savas mosás ismétlésével, a hőmérséklet, a savasság, és az extrahálási idő kontrolálása mellett, vagy lúgos mosással is. (Guillotin, 2005)



### 2.8.1. Pektin kivonási módszerek és értékelésük

#### Alkoholos pektin kicsapatás (általános, ipari módszer)

Az alapanyagot ásványi savas vízzel (pH 2) 70°C-on, 3 órán át extrahálják. LM pektin készítése esetén a pH alacsonyabb is lehet, vagy hosszabb időn át extrahálnak. Ezután az extraktumot szűréssel elválasztják az alapanyagtól. A szűrés dobos vákuumszűrőn, majd kovaföldes szűrővel történik. Ezt a kicsapatás követi, pl. izopropanollal, amit bepárlással nyernek vissza. Eredményként alkoholban nem oldódó pektint kapnak. Esetenként a kicsapatás előtt az oldatot koncentrálják, párologtatással, a bepárlási költségek csökkentésére.

Alternatív módszerként timföldet esetleg réz(II)-t is alkalmazhatnak a kicsapatáshoz alkohol helyett. Ilyenkor a fémionok kimosására savas alkoholt használnak.

Az alkoholos pektint mindkét esetben szárítják, majd őrlik, vagy alkoholos szuszpenzióban dezészterezik. A dezészterezés lehet savas vagy bázikus (ammónia). Ez utóbbi esetben amidált pektint kapunk eredményként.

Utolsó lépésként más pektinkészítményekkel, és cukorral keverik, a minőség állandósítása céljából. A standardizálás célja, az alapanyag-minőségtől való függetlenítés, vagyis a fogyasztó szempontjából állandó minőségű, gélesedési tulajdonságú pektin előállítása. LM pektinek esetén kalcium reaktivitásra is standardizálnak (Rolin, és De Vries, P. Harris szerk. 1990).

#### Pektinkivonás erős, szerves savakkal

A módszer a komplexképzők által kivonható pektintartalom („chelator-extractable pectic polysaccharide”) kivonására alkalmas. Az irodalom szerint az így kapott pektin a leginkább alkalmas a sejtfalszerkezet modellezésére, és tanulmányozására. A módszer célja, a fizikai és kémiai módosulások minimalizálása sejtfalanyagok kivonása során, illetve a sejtplazma-anyagok (proteinek, alacsony molekulatömegű anyagok) és a sejtfalenzimek eltávolítása a kivonatból vagy azok működésének gátlása. Az így kapott pektin metil észterezettségi foka megegyezik a gyümölcsben találhatóéval.

#### Lépései:

- **Anyag előkészítés:** Gyümölcshús (pl. éretlen alma, vagy paradicsom) kockákat készítenek, – héjasan vagy héj nélkül – majd azokat folyékony N<sub>2</sub>-ben tárolják (-40 °C-on) a felhasználásig.
- **Sejtfal-anyag kivonása:** Nagymennyiségű alapanyagból, telített fenol puffer oldattal végzik (Huber módszer). Utána 0,5 M „Tris HCL” (pH 8,1) oldattal stabilizálják. A szövetanyag homogenizálását fenol réteg segítségével végzik, 0°C-on. A sejtörmeléklet a kivonat többszöri gézen történő átszűrésével és vizes mosásával gyűjtik össze. Ezután a

pH-t 4,5-re állítják, ecetsav segítségével, és -20 °C-on tárolják. Ezt követően kis adagokban (kb. 10 g száraztömeg) megőrlik, golyósmalomban, víz alatt, 4 órán át, 40 1/min fordulatszámmal. A törmeléket centrifugálással (sebesség: 20000xg, 30 perc), majd háromszori vizes mosással gyűjtik össze, így tisztított sejtfalanyaghoz jutnak, amit ismételten megőrölnek, és forgódobos bepárlással koncentrálnak.

- **A sejtfal enzimaktivitásának felmérése:** A poligalakturonáz enzimhez sóoldatot, a  $\beta$ -D-Galaktozidázhoz *p*-nitrofenil-t, a  $\beta$ -D-galaktopiranozidhoz pedig NaOHAc-t használnak.
- **A CDTA (Cyclohexanedi-aminetetraaceticacid) kivonat elkészítése:** A sejtfal-anyag nem oldódó kivonatát többszöri centrifugálással (4000xg) gyűjtik össze, majd 24 órán át, NaOAc-vel pufferált (pH 4,5), NaOBz-t (baktériumölő anyag) tartalmazó, 100 mM-os NaCl oldattal keverik össze, majd újabb 24 órán át, állni hagyják 50 mM-os, pH 6,8-as Na-CDTA oldatban. Ezt követően a sejtfal-anyagot 15 mM-os CDTA (pH 6,9) oldattal mossák. Ezt háromszori vizes mosás követi. Na-azid hozzáadása után, ultraszűrővel koncentrálnak, kb. 1/3-ára (1,5 mg/ml koncentrációig).
- **A CDTA kivonat tisztítása:** A CDTA, és az azid tartalom kivonásához diafiltrálják, jeges mintán, nagymennyiségű desztillált vizes mosással. A maradék kationok kivonásához Dowex AG 50-X8(H<sup>+</sup>)-t használnak. Ezek után a kapott kivonatot forgódobos bepárlással koncentrálnak, és a pH-ját 6,5-re állítják, 1 M-os KOH-dal. Ezt Dowex AG 50-X8(H<sup>+</sup>) felett kell tárolni, a karbonát felhalmozódás megelőzéséhez. Amidált pektin készítéséhez ammónia oldatot használnak a pH beállítására. (MacDougall et al. 1996)

### **Enzimes pektin kivonás**

A sejtfal anyagokból pektinbontó enzimekkel is kivonhatóak pektinek. Az eredményként kapott pektin oligogalakturonidáz, ramnogalakturonidáz enzimek esetén egyszerű cukrokban gazdag. Protopektinázok alkalmazása esetén nagy molekulatömegű és magas galakturonsav tartalmú pektint kapunk (Sakai, 1993). Más enzimeket is említ az irodalom, pl. endo-arabinozt, endo-galaktanázt, glükánázt is használnak. (Thibalt et al, 1988)

### **Vizes pektin kivonási módszer**

Kb. nyolcszoros mennyiségű vízzel, 20-30 percen át, lassú tűzön, forralva az érés közbeni gyümölcs alapanyagot, vagy héjat, eredményül crude (unrefined = nyers) pektint kapunk, mely jól használható dzsemek, lekvárok, jellyk készítésére, olyan gyümölcsök esetén, melyek pektintartalma alacsony (pl. sárgadinnye). Felhasználható 3,0-3,5 pH tartományban. A gyümölcsanyag sűrítését (forralását) minimum 68%-os szárazanyag tartalomig kell végezni. A vízzel kimosott pektint néhány napon belül fel kell használni, mert különben elveszti gélesítő tulajdonságát (Fellows, 1997).

## 2.9. A pektintípusok közti különbségek

### 2.9.1. Gélesedési mechanizmusok, és következményeik

A pektinek észterezettségi foka és cukortartalma erősen függ a pektin forrástól, a kivonásra használt növényi szövet származási helyétől, és korától, valamint a kivonatkészítés módjától. A gélképződés elsősorban az észterezettségi fok és a töltéseloszlás (észterkötés eloszlás) függvénye.

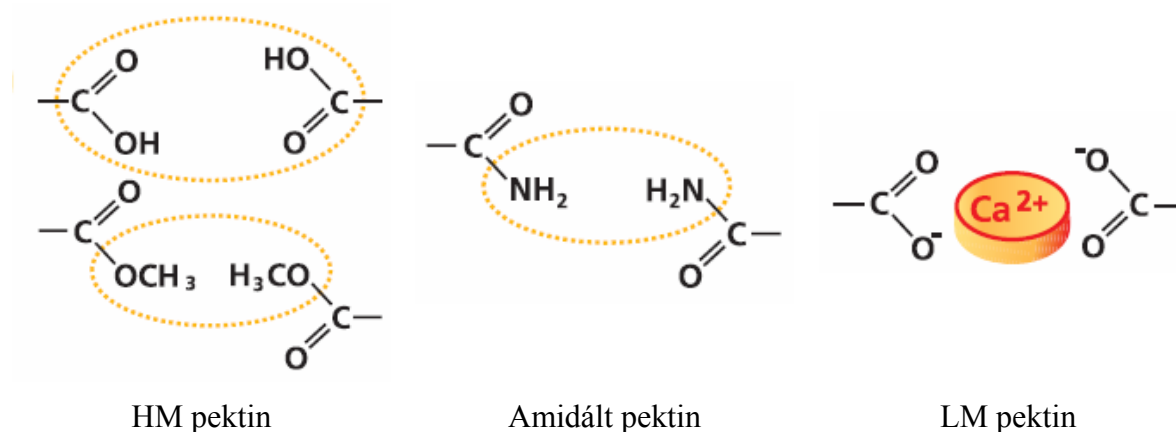
A HM pektinek alacsony pH, és magas cukortartalom (minimum 50 %) mellett mutatnak gélesedést. A DE 70-80%-os pektinek gyors, az 55-65 %-osak lassú gél képzést mutatnak. Alacsony pH esetén a molekulák közötti kapcsolatok csökkentik a polimer töltését és ezzel a polimer lánc oldhatóságát (Morris et al, 1980). A gélesedés pontos mechanizmusa még nem ismert, de valószínűsíthető, hogy a lánc-elágazásoknál hidrofób kötések, míg a metil-észter csoportok között hidrogénhíd kötések is kialakulhatnak. A gélképződést a cukor kémiai minősége (pl. glükóz, vagy fruktóz) is befolyásolja. (Guillotin, 2005)

A LM pektinek gélesedése csak kétértékű ionok,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  jelenlétében tapasztalható. A szükséges kation koncentráció a DE és a dezészterezési módszer függvénye. A gélképződési tulajdonságok a kalcium-koncentrációval szabályozhatóak, kis kalcium- és nagy pektin koncentráció elasztikus, míg nagy kalcium- és kis pektin koncentráció rideg, törékeny gél eredményezhet, szinerézis (gél öregedési) tulajdonságokkal. A kalcium koncentráció 20-40 mg/g között változhat (Guillotin, 2005). A kapott polimer szerkezetet „egg-box” modellnek nevezi az irodalom. (2.4. táblázat, 2.7. és 2.21. ábra)

Az amidált pektinek érzékenyebbek a Ca-ion szintre (Rolin and De Vries, 1990), 10-80 mg/g az alkalmazható koncentráció. Ezek a pektinek magasabb pH esetén, és cukor nélkül is képesek gél képzésre, de kétértékű ionok nélkül nem. Gél képzési mechanizmusuk minden részlete még nem tisztázott, de valószínű, hogy vegyesen, kalcium, hidrofób és hidrogénhíd kötések is részt vesznek benne (Guillotin, 2005).

2.4. táblázat A gél képződés feltételei (Rolin and De Vries, 1990)

HM-pektinek	LM-pektinek
$\text{pH} \leq 3.5$ ( $1 \leq \text{pH} \leq 3.5$ )	$\text{pH}: 1 \leq \text{pH} \leq 7$ < hatása van a textúrára
Oldható szárazanyag-tartalom $\geq 55\%$ , $\leq 85\%$ )	Oldható szárazanyag-tartalom $\leq 85\%$
Ca-ionok jelenléte nem kötelező	Ca-ionok jelenléte KÖTELEZŐ



2.21. ábra Gélesedési mechanizmusok

A különböző gélképződési mechanizmusok miatt kialakuló egyéb tulajdonságokat a 2.5-ös táblázat mutatja.

2.5 táblázat A különböző gélképződési mechanizmus következményei

(<http://members.aol.com/ahoefer/ptalk.htm>)

	HM-pektin	LM-pektin
Nyíró igénybevétel:	A gél irreverzibilisen összetörik, szinerezis lép fel	pH független, reverzibilis nyírás
Gél-képződési hőmérséklet	35-90°C	40-100°C
A gél hő-reverzibilitása	Általában nincs	Újraolvasztási hőmérséklet <150°C
Gél-állomány <pH3,5	Kocsonyaszerű, merev, rugalmatlan gél (a vágási felületet tartja)	Tárolható, kenhető
Gél-állomány >pH3,5	Nincs gélképződés, csak viszkózusabb lesz a folyadék	Tárolható, kenhető, tixotrópikus, a vágási felületet nem tartja

## 2.10. A makromolekuláris oldatok reológiai jellemzői

A makromolekulák (polimerek) híg oldatainak reológiai viselkedését az oldat koncentrációján kívül a molekula kémiai minősége, relatív molekulatömege, az oldószerrel való kölcsönhatása (az oldószer termodinamikai jósága) stb. is befolyásolja.

Ezért a híg oldatok vizsgálata felvilágosítást ad a molekulák méretéről és térbeli szerkezetéről is. Az oldatban levő makromolekulák láncainak “kinyúlása” vagy “felgombolyodása” a viszkozitás megváltozásához vezet. A molekulák nagyobb hidrodinamikai térfogata (megnyúlt állapot) az oldat nagyobb viszkozitásában mutatkozik meg. Ezzel szemben a felgombolyodott molekulák, melyek hidrodinamikai térfogata kisebb, az áramlással szemben kisebb ellenállást mutatnak.

- Relatív viszkozitás,  $\eta_{rel}$

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_o, \text{ ahol} \quad (2.17)$$

$\eta$  az oldat,  $\eta_o$  tiszta oldószer viszkozitása.

- Fajlagos (specifikus) viszkozitás,  $\eta_{sp}$ :

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (2.18)$$

Vagyis, az oldáskor bekövetkező relatív viszkozitás növekedés

- Jellemző viszkozitás ( $[\eta]$ ), határvízkozitás-szám:

$$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}, \text{ ahol} \quad (2.19)$$

$c$  a makromolekuláris anyag koncentrációja. A függvény alacsony koncentrációk esetén közel lineáris.

A jellemző viszkozitás értéke kapcsolatban van a molekulák méretével, melyet a polimerizációs fokon túl az oldatban létrejövő intermolekuláris kölcsönhatások is befolyásolnak. Ismeretében, semleges, lineáris makromolekulák esetében számítani tudjuk a polimer relatív molekulatömegét ( $M$ ) a Kuhn-Mark-Houwink egyenlet alapján:

$$[\eta] = KM^a, \text{ ahol} \quad (2.20)$$

$K$  és “ $a$ ” adott polimer homolog soron belül jó közelítéssel állandóak, értékük csak a polimer és az oldószer kémiai minőségétől függ. Az “ $a$ ” értéke általában 0,5 és 1,0 között változik. Ha az oldószer gyakorlatilag nem hatol át az oldott makromolekulán (rossz oldószer, théta-állapot, kis hidrodinamikai térfogat), akkor “ $a$ ” értéke 0,5, míg ha az oldószer maximálisan átjárhatja a makromolekulát (jó oldószer, nagy hidrodinamikai térfogat), akkor értéke eléri az 1,0-et. Az említett állandókat nagyon sok makromolekuláris anyag – oldószer párra meghatározták már független relatív molekulatömeg mérési módszerekkel, így értékeikhez irodalmi táblázatokból hozzájuthatunk. Az “ $a$ ” konstans elméleti maximális értéke 2, „rigid rod” molekula szerkezet esetén, „semi coil” polimerek esetén 1, termodinamikailag jó oldatra („thermodynamically good solvent”) 0,8, Flory  $\theta$  oldatnál 0,5, elméleti minimuma 0 gömbtextúrára (sphere) (Erdey-Grúz, 1963). A fenti eljárás polidiszperz makromolekuláris anyagok esetében viszkozimetriás átlag molekulatömeget szolgáltat, melynek értéke a molekulatömeg szám- és tömegátlaga közé esik.

A viszkozitás mérésére kapilláris viszkozimétereket használnak. Hidrolízisre nem hajlamos oldatokhoz *Ubbelohde-kapilláris viszkoziméter* használható.

## 2.11. A gélek reológiai tulajdonságai

### 2.11.1. Duzzadás (A hidratáció hatása: swelling)

A pektin molekulák a sejtfalban, sóoldatban, hidratálva vannak. Ennek hatására megduzzadnak, ragasztó hatásúvá válnak. A pektin és a sóoldat koncentrációviszonyai a növényfejlődés különböző szakaszaiban eltérő. Ennek megfelelően a duzzadás is változik. A duzzadás kétféleképpen állítható elő: porszerű anyagból oldással illetve gélből hidratációval. Az előbbi esetben különálló molekulák, míg az utóbbiban már kialakult polimer hálózatok duzzadásáról van szó (2.22. ábra).

A duzzadás ozmotikus nyomás-különbség hatására jön létre, és annak kiegyenlítéséig tart. A nyomáskülönbség oka a polimer-hálózat és az oldószer ellenion feleslege (Flory, 1953):

$$\Pi \approx \frac{RTc^2}{A(c + 4Ac_s)} \text{ ahol,} \quad (2.21)$$

$\Pi$  = nyomás [Pa],

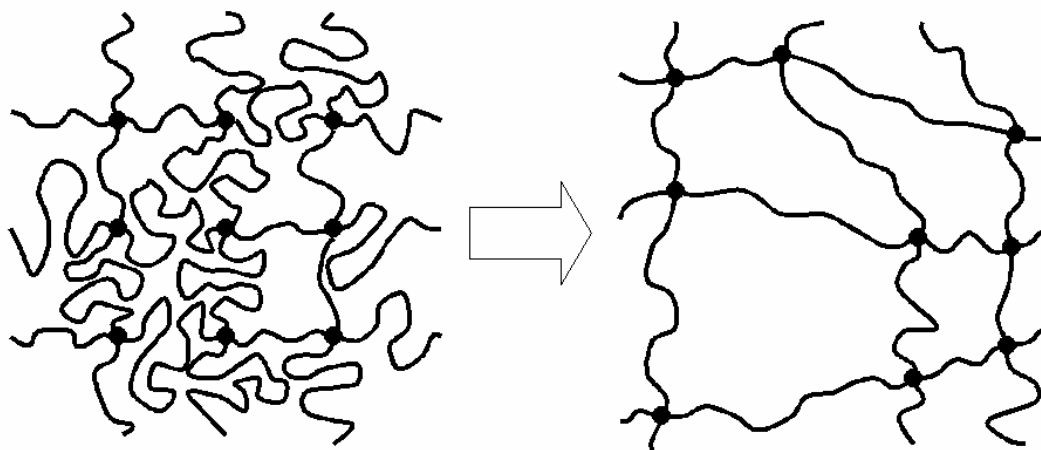
$R$  = Univerzális gázállandó [8,314 J/mol/K],

$T$  = hőmérséklet [K],

$c$  = a polimer molekulák koncentrációja [mol/m<sup>3</sup>],

$A$  = a töltéssel rendelkező részecskék közötti, töltetlen részecskék (monomerek) száma

$c_s$  = sókoncentráció



2.22. ábra A hidratáció hatása a pektin gélre

### 2.11.2.Reológiai módszerek pektin-oldatok és gélek karakterizálásához



2.23. ábra Ridgelimeter

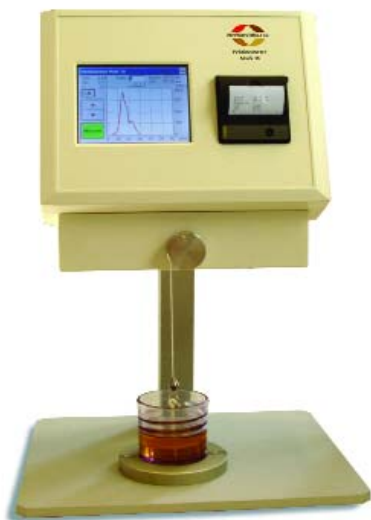
#### SAG módszer: USA-Sag Method:

A HM-pektinek standardizálása nemzetközi szinten ridgelimeterrel történik, az USA-Sag módszer szerint (2.23. ábra). A módszer lényege, hogy cukor-víz gélét készítünk, 65 % SS és kb. pH 2,2 mellett. Meghatározott hűtési hőmérséklet mellett, meghatározott hűtési idő után, adott súly alatti %-os megereszkedést mérnek, és konvertálják USA-Sag fokká. Az általános standard 150° USA-Sag. A módszer vitatható, mert az alacsony pH érték nem

javasolható gyakorlati alkalmazásokra, és nem jelent információt a gél textúrájára nézve. Másrészt viszont a módszer egyszerű, és jól ismételhető. (<http://www.herbstreith-fox.de>) Mitchell (1980) kimutatta, hogy a gélek szilárdsági határa esetenként nem függ a rugalmassági modulustól, és így a Sag-teszt eredményétől sem. Mindennek ellenére a pektin gyártó cégek mind a mai napig ezt a jellemzőt használják pektinjeik minősítésére.

#### Szilárdsági határ:

A gélek szilárdsági határa, mint „belső szilárdság” jobb korrelációt ad a gélek érzékszervi tulajdonságaival, mint az USA-Sag érték. A szilárdsági határ méréséhez 65 % SS és pH 3,0 standard gélét kell készíteni, egy standardizált csészében, melyben egy koncentrikus elhelyezkedésű nyíró test található. A nyírótestet konstans sebességgel kihúzva a maximális erő értéke lesz a szilárdsági határ. A „texture constant” (K) a maximális erő, és az idő hányadosa, mely jó korrelációt mutat a dinamikus Weissenberg számmal, mely oszcillációs viszkoziméteres mérésekből ered (2.24. ábra) (Endress et al, 1996).



2.24. ábra Herbsreith Pektinometer Mark IV.



2.25. ábra Oszcillációs  
rheometer

### **Abszolút standardizáció:**

A gélerősség mérésének abszolút standardizálása oszcillációs rheometer segítségével történhet. Ez azt jelenti, hogy a hőmérsékletet, és a zseléedési időt is stabilizálják. (2.25. ábra)

Az eddig említett műszereken kívül rotációs viszkoziméterek, és állomány analízátorok is használatosak a gélerősség meghatározására. A rotációs viszkoziméterek pl. a sűrűsödés (thickening) és a folyáshatár meghatározására alkalmasak. Az állomány analízátorokkal, penetrációval szembeni ellenállást és vágási tulajdonságokat is vizsgálnak (<http://www.stablemicrosystems.com>).

## **2.12.A filmek reológiai tulajdonságai**

### **2.12.1.A filmek duzzadása**





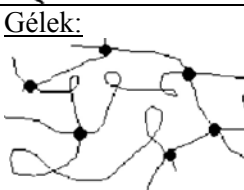
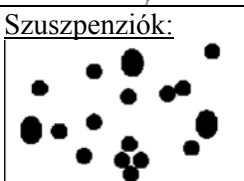
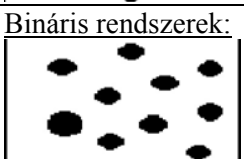
A filmek duzzadása a gélekéhez hasonló törvényszerűségeket követ, de a nagyobb polimer-koncentráció következtében kisebb mértékű. A különbség az, hogy filmkészítéskor kisebb koncentrációjú oldatból indulunk ki, és azt szárítjuk filmmé. Az így kialakult polimert hidratálva a koncentráció ismét csökken. A duzzadás mértékét duzzadási százalékban szokás megadni, amely a duzzadás utáni és előtti tömeg hányadosa. (Kok, Choy, 1999)

### **2.12.2.Gumiszerű anyagok rugalmassága („rubber elasticity”)**

A nagy rugalmasság a gumiszerű anyagok karakterisztikus tulajdonsága ésszerű terhelési határok mellett. A cross-link kötések tartalmazó gumicsík az igénybevételi hatás elmúltával, bizonyos idő után visszatér eredeti állapotába, vagyis a hosszúsága és a keresztmetszete visszaáll az igénybevétel előttire. A bekövetkező alakváltozás minimális, illetve nincs, akárhányszor is ismételjük az igénybevételt. Ez a kristályos szilárd („crystalline solid”) és az üvegszerű viselkedés ellentéte, melyek nem képesek törés nélküli deformálódásra. Ez ugyancsak ellentéte a lágy anyagok tulajdonságainak („ductile materials” pl. lágyvas), melyek nagy deformációkat képesek elviselni, szerkezeti változás nélkül, de alakjuk nem áll vissza az igénybevétel előttire. A polimerek egy része ehhez az elmélethez közeli tulajdonságokat mutat.



2.6 táblázat Komplex rendszerek reológiai tulajdonságai: (Verdier, 2003)

A komplex rendszer	Mikrostruktúra, mérési technikák	Tipikus karakterizálási módszerek	Modellek, egyenletek	
<u>Polimerek:</u> 	<u>Olvadékok, ömledékek:</u> <ul style="list-style-type: none"><li>• termoplasztikus (hőre lágyuló) anyagok</li><li>• térháló nélküli rendszerek</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Egymással összekuszálódott makromolekulák,</li><li>• Helyi sűrűlódás + viszkozitás,</li><li>• Polimer láncok (<math>M_w</math>),</li><li>• Híg oldatok (<math>M_w &lt; M_c</math>)</li><li>• Áthurkolódás (<math>M_w &gt; M_c</math>)</li><li>• Fluoreszcencia</li></ul>	<u>Nyírás:</u> <ul style="list-style-type: none"><li>• Dinamikus modulusok <math>G'</math>, <math>G''</math></li><li>• Viszkozitás <math>\eta \propto M_w^n</math>: <math>n = 1</math> (<math>M_w &lt; M_c</math>); <math>n = 3,4</math> (<math>M_w &gt; M_c</math>)</li></ul> <u>Nyúlási normál-feszültségek:</u> <ul style="list-style-type: none"><li>• Alakítási szilárdulás</li><li>• Nyújtási viszkozitás</li><li>• Idő és hőmérsékletfüggő tulajdonságok</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Reptation teória (csőmodell)</li><li>• Viszkoelaszticitás: Maxwell modell</li><li>• Integrál egyenletek</li><li>• Dumbell modell</li></ul> 
	<u>Elasztomerek:</u> Cross-link kötésű polimerek	<ul style="list-style-type: none"><li>• Térszerkezet, erős, cross-link kötésekkel (gumik)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>G'</math>, <math>G''</math>, <math>\omega^n</math> (<math>n \approx 0,6</math>)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Gél-típusú modellek</li><li>• Folyáshatár</li></ul>
	<u>Polimer oldatok:</u> <ul style="list-style-type: none"><li>• Polimerek egy oldószerben (pl. tinta)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• A híg oldatok polimer-láncokat tartalmaznak (<math>c</math> = térfogat koncentráció)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>[\eta] = \lim(\eta - \eta_s) / \eta_s c</math> <math>c \rightarrow 0</math>: intrinsic viszkozitás <math>\eta_s</math> = az oldószer viszkozitása</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Oldószer (+ polimer) retardation time (késési idő)</li></ul>
<u>Gélek:</u> 	<ul style="list-style-type: none"><li>• Fizikai gélek</li><li>• Kémiai gélek</li><li>• Élelmiszerek</li><li>• Paszták</li><li>• Polimer-részecskékkel</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Térszerkezet cross-link kötésekkel (gyenge vagy erős gélek)</li><li>• Transmission electron mikroszkópia (TEM) fény elnyelés</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Folyáshatár</li><li>• Rugalmasság (folyáshatár előtt)</li><li>• Mikroreológia <math>G'</math>, <math>G''</math></li><li>• <math>G' \approx G'' \approx \omega^n</math></li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Fraktál dimenziók <math>\approx</math> folyás a koncentráció függvényében</li><li>• Bingham–Herschel–Bulkley</li><li>• Átszivárgás (perkoláció)</li></ul>
<u>Szuszpenziók:</u> 	<ul style="list-style-type: none"><li>• Mikro-szuszpenziók</li><li>• Festékek, kozmetikumok</li><li>• Kolloidok, agyagok</li><li>• Vér</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Szemcse-méret eloszlás (hullámok, diffúzió)</li><li>• Szemcse alak (pl. pálcika)</li><li>• Aggregátum röntgen, neutronok, fény</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Nem-Newtoni folyadékok (nyírás – vékonyítás, vastagítás)</li><li>• Folyáshatár (fraktálok)</li><li>• Viszkozitás</li><li>• Diffúzió</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Átszivárgás, gélek</li><li>• Részecske irányultságok</li></ul>
<u>Bináris rendszerek:</u> 	<ul style="list-style-type: none"><li>• Emulziók, keverékek</li><li>• Micellás oldatok</li><li>• Habok</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Csőszerű, lemezszerű, gömbszemcsés anyagok, Fázis invertáló TEM, SEM, fény mikroszkópia</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>G' - G''</math></li><li>• Viszkozitás</li><li>• Ultrahang technika</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Alacsony-deformációs teória</li><li>• Szuszpenzió típusú összefüggések</li><li>• folyáshatár</li></ul>

A gumyszerű viselkedést mutató anyagok mechanikai tulajdonságai hőmérséklet függők, függenek a deformáló feszültség tulajdonságaitól (irányától, és nagyságától), a cross-link foktól, a duzzadástól, a „töltőanyag” tulajdonságaitól („filler-effect”) és a kristályosodástól.

A gumyszerű anyagok komplex rendszerek, amelyek polimerekből, szuszpenziókból, gélekből, micelláris anyagokból épülnek fel, és alkotói lehetnek az élő szervezeteknek (növényeknek, állatoknak) és élelmiszereinknek. (2.6. táblázat) (Verdier, 2003)

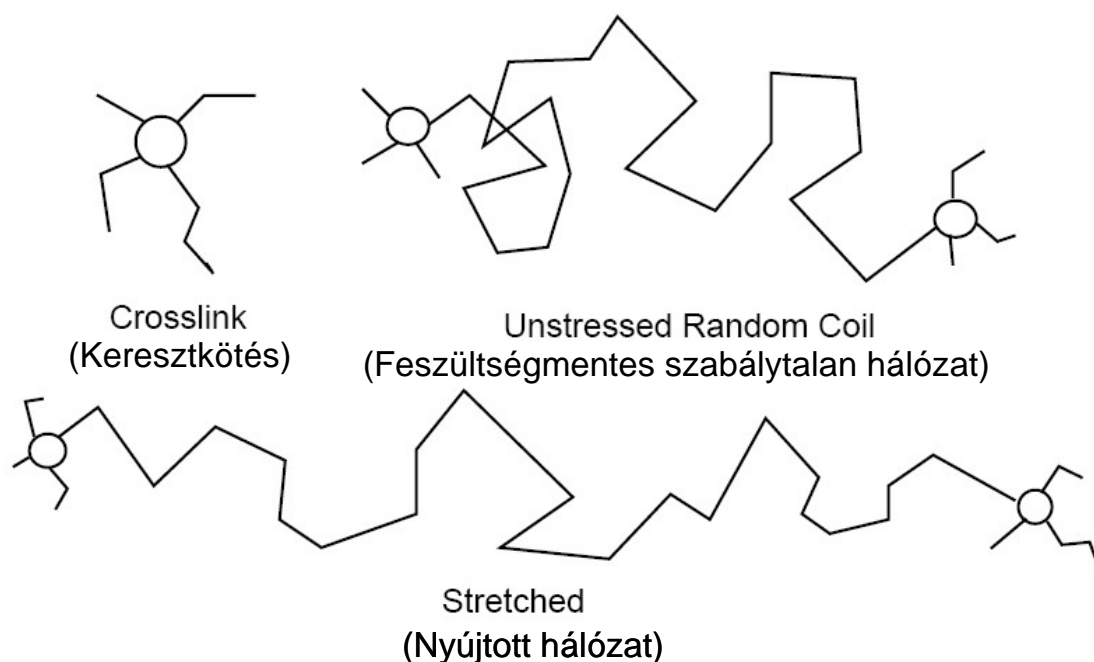
A gumyszerű anyagok rugalmassága – ellentétben a kristályos és üvegszerű anyagokéval – nem a kötési energiából (bond stretching) ered, hanem a molekulák entrópiájából (randomness changing). Ezért rugalmassági tulajdonságaik jelentősen eltérőek. Rugalmassági modulusuk nagyságrendekkel kisebb (kristályos anyagok: 1–1000 GPa, gumyszerű-anyagok: 0,05–2 MPa). A hőmérsékletváltozásra a kristályos anyagok rugalmassága kevésbé érzékeny.

A rugalmassági tartományuk sokkal nagyobb, kristályos anyagoknál csak 0,01-1 %, míg gumyszerű anyagok esetén 300-1000 % is lehet. A gumyszerű anyagok rugalmassági modulusa a hőmérséklet növekedésével az üvegesedési (glass transition) hőmérsékleten túl is növekedik.

### **2.12.3. A gumyszerű anyagok struktúrája**

1. Hosszú láncmolekulákból álló polimerek, ismétlődő egységekkel. Pl. a természetes gumi (cis-polysoprene – szénláncötések), szilikon gumi (polydimethyloxane), PVC (polyvinylchloride – gyakran használják gumyszerű állapotban), plexiüveg (PMMA, polymethylmethacrylate – üvegszerű állapotban használjuk), polisztirol (PS, polystyren), polietilén (polyethylene).
2. A láncoknak nagyfokú mobilitást kell mutatniuk. Ez azt jelenti, hogy a hálózat gerincét alkotó kötéseknek (C–C) könnyen forgathatóak. (ez az üvegszerű állapotú polimerek esetén gátolt, pl. metilészter vagy fenil csoportokkal).
3. Random (nem lineáris polimer lánc) láncelhelyezkedés. A teljesen lineáris polietilénlánc pl. szobahőmérsékleten kristályos tulajdonságokkal rendelkezik. A feszültségmentesen, véletlenszerűen elhelyezkedő polimer hálózat térbeli elhelyezkedését random coilnak nevezik. Húzó feszültség alkalmazása esetén (stretched polymer) a hálózat szálai kitekeredetté válnak, entrópiájuk jelentősen csökken. A gyenge másodlagos kötéseknek köszönhetően a húzóerő hatására az egyedi lánclemek közötti kötések egy irányba

rendezetté válnak. Ezek a láncok bizonyos határok között rugóhoz hasonló viselkedést mutatnak. (2.26. ábra)



2.26. ábra A gumiszerű viselkedés struktúrája

(<http://www.mrl.ucsb.edu/~edkramer/LectureVGsMat100B/>)

4. Crosslink kötések (térháló) pl. kén (vulkanizálás) a gumi esetében vagy kalcium a pektin esetében. Hosszú idejű terhelés esetén a polimerek plasztikus deformációs tulajdonságokat mutathatnak, ha nem állandósult crosslink kötések tartalmazzanak.

A crosslink kötések mennyiségének jellemzésére a térfogat-egységenkénti polimerláncok számát (network strands per unit volume  $v_x$ ) szokták megadni. Ez összefüggést mutat a rugalmassági modulussal (Young modulus):

$$E = 3v_x k_B T \text{ ahol,} \quad (2.22.)$$

$E$  = rugalmassági modulus,

$v_x$  = térfogat-egységenkénti polimer-láncok száma

$k_B$  = Boltzmann állandó

$T$  = hőmérséklet.

## 2.13. Szakirodalmi eredmények értékelése

### 2.13.1. Filmduzzadási kísérletek

Ezek a kísérletek hidratálási kísérletek, amelyeket ozmotikus nyomás, és fémionok segítségével kontrollálnak. Általában mechanikai kísérletsorozat előkészítéseként, de önállóan is megtalálható a szakirodalomban.

A 2.12.1 fejezetben említett hidratálási egyensúly létrehozásához ozmotikus nyomással rendelkező makromolekuláris oldatokat (pl. polietilén-glikol vizes oldata) használnak. Ezeknek, az oldatoknak a molekulamérete lényegesen kisebb a behelyezett, hidratálandó anyagokénál. Az oldatoknál az ozmotikus nyomás a molekulaméret, a koncentráció, a pH és a hőmérséklet függvénye. Az egyes makromolekuláris oldatokra membrános, fényszóródásos (light scattering) vagy osmométeres módszerek segítségével határozták meg a függvényeket. ([dir.nichd.nih.gov/Lpsb/docs/osmdata/osmdata.html](http://dir.nichd.nih.gov/Lpsb/docs/osmdata/osmdata.html))

A hidratáció hatására létrejövő duzzadás ionokkal is befolyásolható. Általában az egyszeres pozitív töltésű (pl. K, Na) ionok hatástalanok illetve nagyon gyenge, esetenként duzzadást növelő hatást mutatnak. A kétvegyértékű ionok (pl. Ca, Mg) erős, duzzadásgátló hatással rendelkeznek. (MacDougall et al 2001)

A duzzadást a pektin minősége erősen befolyásolja (pl. észterezettségi fok, töltéseloszlás, kivonási módszer, pektin forrás stb.). Mérése térfogat illetve tömegmérésen alapul. Általánosságban 12-24 órás kísérleteket végeznek, majd a filmeket úgynevezett blotted dry állapotban mérik le. Ezek a kísérletek az irodalom alapján alkalmasak pektinek molekuláris struktúrájának alap karakterizációjára. (Ryden et al. 2000)

### **2.13.2. Húzási rugalmassági modulus**

A szerzők duzzadási kísérlet eredményeként kapott filmeket vizsgálnak. A téglalap alakú mintákat (méreteik megegyeznek az általam használtakéval) kétkomponensű ragasztóval fémlapocskákhoz ragasztják, és ezeket a műszer húzópofáiba illesztik úgy, hogy a mérés kezdetekor a film feszesen álljon. Ezután lassú sebességgel, húzó üzemmódban feszítették a filmeket, elszakadásig, illetve roncsolásmentes vizsgálat esetén egy meghatározott erő értékig. A kapott erő deformáció jelleggörbe meredekségét használták fel a rugalmassági modulus meghatározására. Eredményeik alapján a rugalmassági modulus függ a pektin minőségétől, észterezettségi fokától, töltéseloszlásától, duzzadási fokától stb. Ezeken keresztül, illetve ezeken kívül függ még a hidratáláskor alkalmazott oldatok iontartalmától, illetve ionkoncentrációjától is. A tapasztalatok alapján a Ca- és a Mg-ion lényegesen emelte a modulus nagyságát, de nagyobb koncentrációnál a K-ionok is modulus enyhe növekedését okozzák. Ez utóbbi valószínűleg az ionkondenzáció megjelenésével magyarázható (Kroon-Battenburg et al, 1986). Egyes szerzők szerint túl magas ionkoncentráció a pektin hálózat összeomlását (network collapse) okozhatja, amely a görbe torzulását eredményezheti (Peleg, 1997). Hasonlóképpen a görbe torzulását okozza az ionkondenzáció is, aminek pektin kicsapódás a következménye. (Yoo SH et al, 2003)

### 2.13.3. Relaxációs vizsgálatok

Az előzőekhez hasonlóan előkészített filmeket általában lassú, de esetenként gyors terhelés utáni deformáció tartással végzik. A kapott relaxációs időre a pH a só koncentráció és az előbbieken már említett egyéb tényezők is befolyást gyakorolhatnak. A relaxációs idő változása nem teljesen egyértelmű, és relaxáció végén állandósuló erő nagysága is befolyásolja azt. ([http://www.bio.psu.edu/expansins/wall\\_stress\\_relaxation.htm](http://www.bio.psu.edu/expansins/wall_stress_relaxation.htm))

A relaxációs kísérleteket viszkoelasztikus tulajdonságok pl. energia elnyelési modellek, és reológiai modellek számítására is felhasználják. Ehhez szükség van a visszaterhelési szakasz felvételére is. A viszkoelasztikus energia elnyelés meghatározására két elképzelést is mutat az irodalom: Az egyik alapján (Fedewa, 2000) szerint a terhelési szakaszt kell eltolni a relaxációs szakasz végén lévő erőhöz, míg a másik (Oyen-Tiesma and Cook, 2001) a relaxáció előtti erőhöz kell eltolni a visszaterhelési szakaszt, és ezek alapján kell számolni a területet. A két eltolásból eredő hibát értékeli, és „standard linear solid viscoelastic” modell használatát javasolja Koop és Lewis (2003). Szerintük a hiba nagysága a terhelési szakasz sebességétől függ. Ez utóbbi irodalmak szintén viszkoelasztikus tulajdonságokkal rendelkező anyagokra (pl. növényi szövetekre) vonatkoznak.

### 3. CÉLKITŰZÉSEK

Kutatásom elsődleges célja, a pektin, mint sejtfalalkotó anyag, reológiai tulajdonságainak megismerése volt. A megkezdett kísérleti méréseim azt mutatták, hogy nagyon sok, nehezen előrelátható hibalehetőség van, a filmek előállításakor, előkészítésekor, és reológiai méréseik során. A hibalehetőségek megállapításával, és a vizsgálatok begyakorlásával a hibák előfordulását, és azok nagyságát jelentősen csökkenteni tudtam. A reológiai előtanulmányok, és az alaptulajdonságok megállapítása során azt tapasztaltam, hogy a pektinfilm viszkoelasztikus tulajdonságokkal rendelkezik. Ennek megfelelően az alapjellemzők meghatározása után összetett reológiai modelleket alkalmaztam a további jellemzők kiszámításához. Az így kapott jellemzők lehetőséget adtak a pektinek összehasonlítására, és a környezeti jellemzők hatásainak megállapítására.

#### **Céljaim tehát a következők voltak:**

1. Gyári citruspektin és laboratóriumi előállítású almapektin minták reológiai jellemzőinek meghatározása,
2. Reogram értékelési módszerek kidolgozása a reológiai jellemzők pontosabb megismerésére. Két és háromelemes (Maxwell és Zener) reológiai modellek reogramjainak meghatározása, a pektinek különböző típusaira,
3. A reológiai munka (húzóerő munkája) során elnyelt energia meghatározása a terhelési, a relaxációs, és a visszaterhelési szakaszokkal határolt hiszterézis hurok alapján,
4. A pektintípusok összehasonlítása a reológiai jellemzők alapján, az ionos környezet reológiai jellemzőkre gyakorolt hatásainak megállapítása.



## 4. MÉRÉSI ANYAGOK, VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

### 4.1. *Anyagok:*

Kutató munkám során pektinek acetátpufferes oldatából filmeket készítettem, majd ezeket PEG oldatban hidratáltam. A hidratáció során egy és két vegyértékű fém sókat is felhasználtam, a sejtbeli ionos környezet modellezésére. Az így előkészített filmeket mechanikai húzóvizsgálatokkal vizsgáltam, asztali állományvizsgáló műszer segítségével.

#### 4.1.1. Pektinek

Kutatásaim során általam előállított almapektint és citrusféléből kinyert gyári pektinet használtam.

Az almapektint kémiai extrakcióval állítottam elő, éretlen almából, összehasonlító vizsgálatok céljára. Az előállítás menete az irodalmi részben, a pektin előállítási módszerek között található. A citrus pektinek a CP Kelco gyár által előállított általános minőségű pektinek voltak.

A filmek készítéséhez 2-3 %-os pektin oldatokat használtam. Kisméretű petricsészekben vékony, egyenletes, buborékmentes réteget töltöttem, majd ezeket 42 °C-on 24 órán keresztül szárítottam. Oldószernek 50 mM-os, pH 5,6 acetát-puffert alkalmaztam, mert ebben a pektin könnyebben oldódik, mint desztillált vízben, és a pH változás miatti pektindegradáció is elkerülhető. A puffer elkészítéséhez egy internetes puffer-kalkulátort használtam (<http://www.columbia.edu/~scb2001/tools/acetate/acetate.html>). Az alkalmazott puffer 0,05 M-os és pH 5,6-os volt. Ennek megfelelően 0,37 g/l jégacetet és 6 g/l nátrium acetát trihidrátot oldottam fel 1 l desztillált vízben. A kész filmek pektin tartalmát 60 °C-os, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> feletti, 16 órás szárítással állapítottam meg irodalmi ajánlások alapján. Az így elkészített pektin filmeket a készítéstől számított 1-2 napon belül igyekeztem felhasználni. A felhasználásig zárt petricsészekben tároltam, és pektin tartalmukat tömegvisszámérés alapján korrigáltam. A kész filmek pektin tartalma átlagosan 80 %-os volt. Egy-egy filmkészítés alkalmával a pektintípusokból 5 petricsészére való oldatot készítettem. Egy petricsészből származó film kb. 10 minta elkészítésére volt elég. 11 hidratálási módot alkalmaztam (száraz, ion nélküli, 10; 30; 50 mol/m<sup>3</sup> Ca, 10; 30; 50 mol/m<sup>3</sup> Mg, 10; 30; 50 mol/m<sup>3</sup> K), ennek megfelelően, a feldolgozási hibákból származó veszteséget leszámítva alkalmanként 4 mintán végeztem ismétlést. Egy-egy mintasorozatot háromszor ismételttem



meg, így az újabb manipulációs veszteségek mellett is minden mintaféleség esetén kb. 10 mintát vizsgáltam.

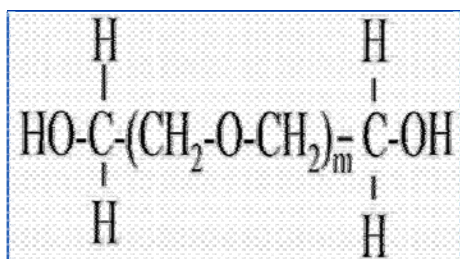
A pektinek az előállítás módjában (dezészterezés), az észteregettségi fokban és az észteregettt – dezészterezett molekulák eloszlásában (töltéseloszlás) tértek el egymástól. Egy részük enzim dezészterezett, magas, és alacsony észteregettségi fokú pektin, másik részük vegyszerekkel (erős, szerves savakkal) dezészterezett, magas, és alacsony észteregettségi fokú pektin volt (4.1. táblázat). Ezekről a pektinekről társaim, laboratóriumi vizsgálatok alapján megállapították, hogy a magas dezészterezettségűek random, míg az alacsony dezészterezettségűek blokk töltéseloszlásúak voltak. Az almapektin irodalmi adatok alapján valószínű, hogy egyenletes töltéseloszlást mutatott (2.3. táblázat) Ezeken kívül a Denmarktól származó amidált pektint is használtam, amely Grindsted LA 410 márkanévű citrus-pektin volt. Ez alacsony észteregettségi és alacsony amidációs fokú pektin volt.

A felhasznált pektinek galakturonsavtartalmát és molekula tömegét a pektinek csomagolása tartalmazta, illetve az almapektinre vonatkozóan társaim megvizsgálták. Ezek az adatok a minták tisztaságát jelzik.

4.1. táblázat Felhasznált pektinek

Pektin típus	Dezészterezési módszer	Észteregettségi fok	GalA %	Töltéseloszlás	Molekulatömeg, Da
alma pektin	Kémiai	70,0	90,0	Egyenletes	96500±200
812634-40	Enzimes	71,2	85,4	Random	81300±600
98246-5-A	Kémiai	70,6	90,3	Random	43600±200
0001-8-F	Enzimes	36,7	92,4	Blokk	59200±600
98246-5-E	Kémiai	35,6	89,1	Blokk	27100±100
Amidált pektin		29,0/20			48800±500

#### 4.1.2. Hidratáló oldatok



4.1. ábra A PEG kémiai szerkezete

Az angliai témavezetőm javaslatára PEG20000 (polietilénlikol) oldatot használtam a duzzadási kísérletekhez, illetve a minta-előkészítésre. Molekula szerkezete a 4.1. ábrán látható. A molekuláris kölcsönhatásokból eredő ozmotikus nyomás a pektinfilm minták kontrollálható duzzadását okozza. A makromolekulák vizes oldatában a makromolekuláris kölcsönhatások következtében ozmotikus nyomás alakul ki. Ezek a kölcsönhatások

meglehetősen kicsi energiát jelentenek, lényegesen kisebbet, mint a vízmolekulák termikus energiái. Ezért csak nagyon nehezen mutathatók ki, csak a makromolekuláris felületméreteknek köszönhetően válnak érzékelhetővé, mert sok vízmolekulát képesek kiszorítani és így zavaróhatásuk összeadódik. A zavaróhatásokból keletkező kölcsönhatások ereje exponenciálisan növekszik 30 Å-ig. Megfelelően definiált körülmények között az ozmotikus nyomás változása enyhe, de pontosan követhető a víz elvezetésével a membrán illetve a makromolekula felületéről. Így egyensúlyi állapot alakítható ki a membrán illetve a makromolekula rendszer között. A módszer segítségével határozták meg az ozmotikus nyomás és a koncentráció közötti empirikus összefüggést 60,0 % tömegkoncentrációig, különböző hőmérsékleteken (direkt membrán ozmometrikus módszer). A kísérleteimhez a 30°C-ra megadott összefüggést használtam (Parsegian et al, 1986):

$$\text{Lg}(\Pi) = 0,61 + 2,72w^{0,21} \quad (4.1.)$$

Az irodalomban a képlet még CGS rendszerben szerepel, ezért a tengelymetszeti konstans értéke eltérő, ott 1,57.

A képletben:

$\Pi$  = ozmotikus nyomás, Pa

w = tömegkoncentráció, %-ban a PEG 20000-e.

Az irodalom alapján a meredekségi konstans értéke függ a hőmérséklettől (pl. 7-8 °C esetén 2,79).

A minták hidratálásához 20000 Da átlagos molekulatömegű polietilén-glikol porból készítettem 1, 3 és 5 MPa ozmotikus nyomású oldatokat. Az oldatokhoz a kontroll kivételével KCl-, MgCl<sub>2</sub>-, és CaCl<sub>2</sub>-ot adtunk, 10; 30; 50 mol/m<sup>3</sup> mennyiségben. Az oldatok elkészítése és tárolása szobahőmérsékleten történt. Azokat közvetlenül a felhasználásuk előtt, a filmszáritás ideje alatt készítettem. Az oldatokat szobahőmérsékleten (kb. 22 °C) készítettem.

Az előkészített filmeket 40x5 mm-es téglalapokra vágtam fel. A darabok pontos méreteit mikrométer, vastagságát digitális csavarmikrométer, tömegét analitikai mérleg segítségével határoztam meg. Ezek után adott tömegű oldatot öntöttem a mintákra, majd azokat lezárt edényben 24 órán keresztül duzzasztottam, szobahőmérsékleten (kb. 22 °C-on). Eltérő hőmérsékleti viszonyok hatását nem vizsgáltam. Az oldatokból kivett, papírvattával leszárított mintákat tömegváltozásuk alapján értékeltem. A mintákat közvetlenül a mechanikai mérésekhez történő felragasztás előtt vettem ki az oldatokból. A duzzadás mértéke az irodalom alapján többféleképpen is megadható, tömeg vagy térfogatváltozás alapján. Én a %-os tömegváltozást használtam az értékelések során:

$$D = m_2/m_1\%, \text{ ahol} \quad (4.2)$$

D = duzzadás

$m_2$  = 24 óra utáni tömeg

$m_1$  = kiinduló tömeg

#### 4.1.3. Fém sók: $\text{CaCl}_2$ , $\text{MgCl}_2$ , KCl

Ezeket, a fém sókat a hidratáló oldatba keverve használtam a duzzadási kísérletek során. Hatásuk kettős: minimális mértékben befolyásolják az ozmotikus nyomást, ez a PEG 20000 mellett – az alkalmazott koncentrációknál – elhanyagolható. Ezen kívül a két vegyértékű ionok keresztkötéseket hoznak létre a polimer-láncok között, az egy vegyértékűek pedig gátolják a polimer-láncok összekapcsolódását (ion kondenzáció). Így a filmek szakítószilárdsága nő, vagy csökken. Az alkalmazott fém sók a sejtfalban, és az élelmiszerekben is előfordulhatnak, így a pektinek természetes előfordulási, illetve alkalmazási környezetük modellezhető.

### 4.2. *A mechanikai tulajdonságok mérése*

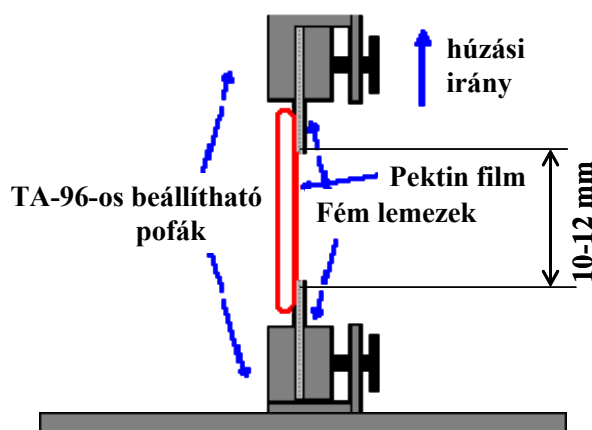
#### 4.2.1. Mérési beállítások, és elrendezés

A mérésekhez egy, a 4.2-as ábrán látható, Stable Micro Systems típusú asztali penetrométert használtam, 5 kg-os mérőcellával. A műszert Texture Expert 1.22 programmal vezéreltem, mérőfejként a TA-96 típusú húzópofákba fémlemezeket szereltem, és ezekre ragasztottam fel a pektinfilm mintákat, cianoakrilát tartalmú, kétkomponensű ragasztóval. A mintatartók távolsága (terhelési hossz) kb. 10-15 mm volt (4.3. ábra). A mérésekhez húzó üzemmódot használtam, relaxációs módszernek megfelelő beállításokkal. A terhelési sebességet 0,02 mm/s-nak választottam, a terhelés hatására kialakuló deformációt 30 s-ig tartottam, majd a minta visszaterhelését vizsgáltam, a kiindulási helyzetig. (4.5. ábra) A beállított mérési típus deformáció tartás, húzó üzemmódban (HLD.T = HLDD in Tension). A minták terhelését hidratált filmeknél 0,1 N-tól, a film elszakadásáig, 0,1 N lépésekkel növeltem. Így egy-egy pektin film mintán 8-10 mérést tudtam végezni (ld. később), kb. 1 N terhelő erőig. Száraz filmek esetén nagyobb erőket használtam, 0,5 N-tól 4-5 N-ig, 0,5 N lépésközzel (4.4. ábra). A terhelés lassú megszüntetésére a maradandó deformáció lecsökkentése végett volt szükségem. Így sikerült azt elérni, hogy a lassú visszaterhelés, majd utána a műszer átállítás ideje alatt a maradandó deformáció szinte teljesen 0-vá váljon. A visszaterhelési szakaszt felhasználtam az abszorbeált energia meghatározásánál. A 4.5-ös ábra egy mérési görbesereget mutat, erő-deformáció függvényében. Az ábrán az „A”–„B” a terhelési szakasz, a „B”–„C” a relaxációs szakasz, és a „C”–„E” a visszaterhelési szakasz. Ezek együtt egy hiszterézis hurkot alkotnak. A 4.6-os ábra ugyanazt a görbesereget

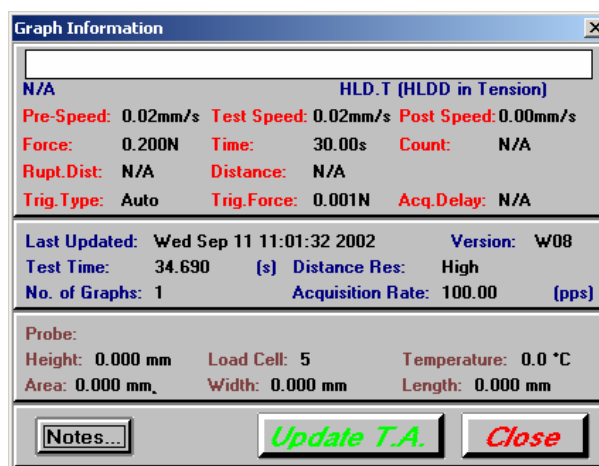
mutatja, erő-idő függvényében. Itt látható a relaxációs szakasz („B”–„C”) az értékelési helyzetében. Vizsgálataimat szobahőmérsékleten (kb. 22 °C-on), normál páratartalom mellett végeztem. Ezen paraméterek hatásának vizsgálatára nem került sor.



4.2 ábra A Stable Micro Systems típusú asztali penetrométer

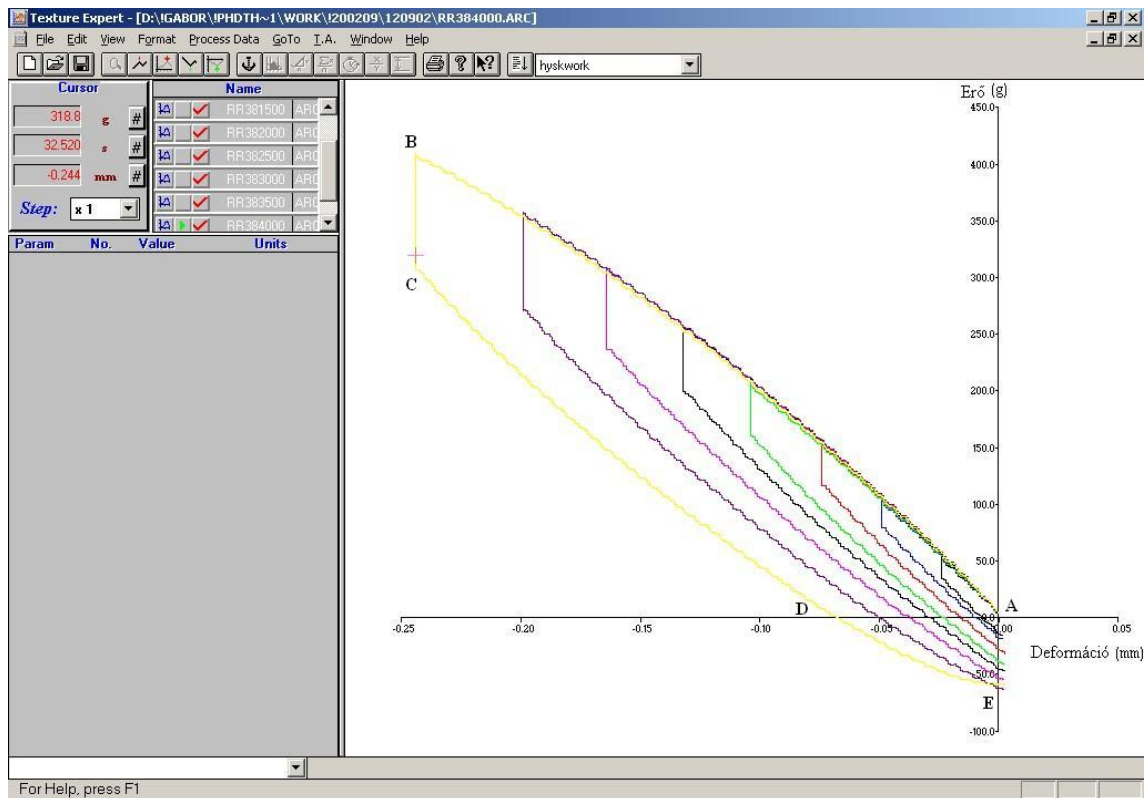


4.3 ábra A pektinfilmek mérési helyzete

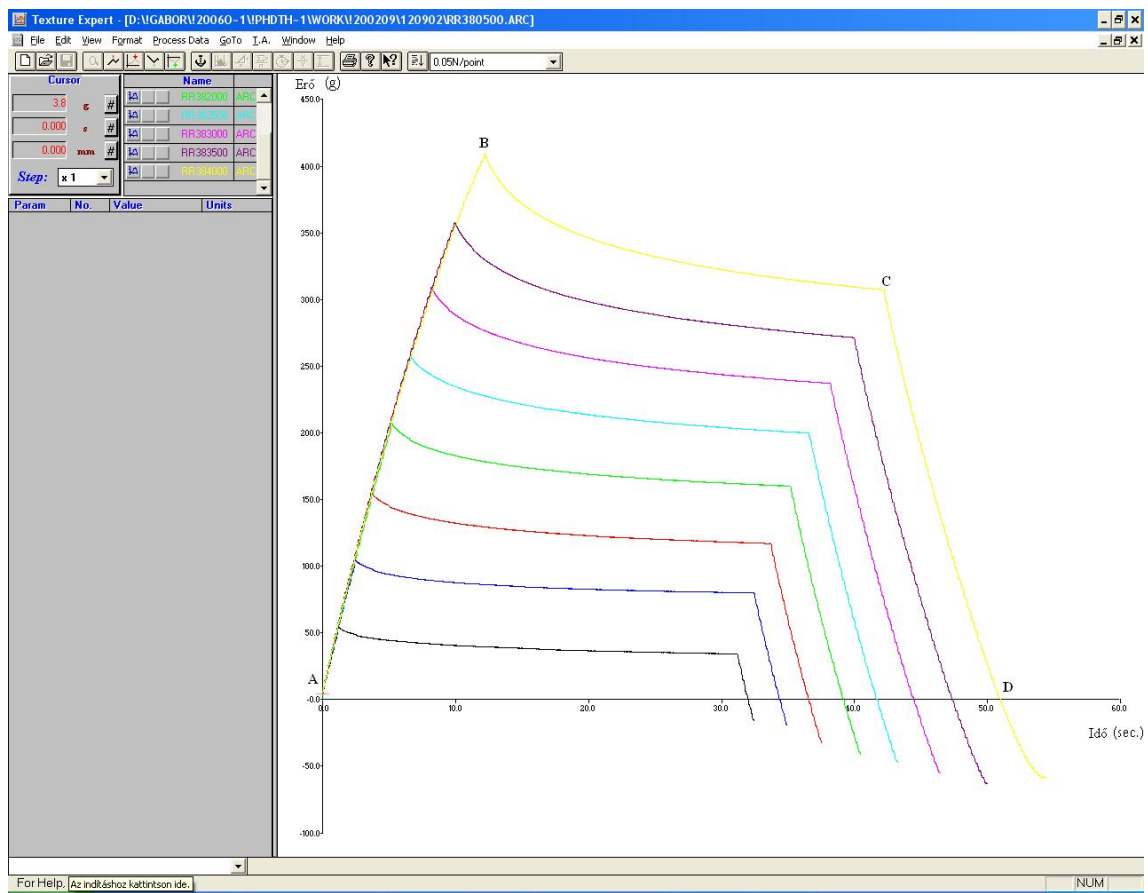


4.4 ábra Mérési beállítások

A mérési görbék elemzéséhez szükséges volt a megfelelő paraméterek és pontok meghatározása. Ezekhez makrókat (algoritmusokat) készítettem a Texture Expert-ben. Így a terhelési, relaxációs és visszaterhelési szakasz meredekségét, görbealatti területét (deformációs munka), illetve a görbe egyes pontjait egységes szerkezetű táblázatokká tudtam alakítani a későbbi értékelésekhez.



4.5 ábra Mérési görbesereg: erő-deformáció függvény



4.6 ábra Mérési görbesereg: erő-idő függvény

#### 4.2.2. A mérési tartomány és a mérési idő meghatározása:

A méréseimet a rugalmas deformáció mérési tartományában végeztem. A mérési tartomány ellenőrzésére több lehetőség van:

- Egyrészt a görbék terhelési szakaszában a deformáció–feszültség jelleggörbe pontjainak egybeesését vizsgáltam. A 4.5-os ábrán látható, hogy a terhelési szakaszok („A”–„B”) egymáson futnak.
- Másrészt a beállított erőhöz tartozó deformáció nagyságának növekedése rugalmas deformációk esetén lineáris kapcsolatot mutat („B” görbepontok).
- Szintén lineáris kapcsolatot mutatnak a relaxációs szakaszban a relaxációs idő eltelte utáni feszültségek (4.6. ábra, „C” görbepontok). A rugalmas szakasz végét az egyenestől való elhajlás jelzi, vagyis az, hogy ezek a jellemzők hirtelen növekedésnek indulnak.
- A hiszterézis hurok vizsgálata (4.5. ábra „A”–„E” pontok) azt mutatja, hogy a hurok csak a „D” pontig jelent rugalmas deformációt, de számításaim, és mérési tapasztalatom alapján a „D”–„E” pontok közötti rugalmatlan nagysága a rugalmassági határig elenyésző, megnövekedése a rugalmas szakasz végét jelzi. A hiszterézis hurkot felhasználtam az abszorbeált energia meghatározásakor (ld. később).

A relaxációs szakasz hosszának kijelölésekor több szempontot is figyelembe kell venni (4.6-os ábra „B”–„C” szakasz):

- Ha a relaxációs szakasz túlságosan rövid, nem észlelhető a relaxációs időhöz tartozó feszültség illetve a görbe függvényközelítése bizonytalan.
- Túl hosszúra választott észlelési idő a hidratált pektinfilmek esetén a minták kiszáradását eredményezheti. Ezt a relaxációs szakasz alakjának megváltozása jelzi, a szárazabb filmeknél a deformációhoz tartozó erő nagyobb, tehát a szakasz vége felfelé ível.

A relaxációs szakasz hosszának ellenőrzése a Deborah-szám alapján lehetséges:

$$D_N = T/t_{\text{megfigyelés}} \quad (4.3)$$

A szakasz hossza akkor optimális, ha a kapott Deborah-számok 1 körüliek.

### 4.3. Alkalmazott kiértékelési módszerek

#### 4.3.1. Általános reogram értékelési módszerek

Leolvastam a reogramok terhelési szakaszáról a meredekséget, mint rugalmassági modulust és a terhelési, illetve a visszaterhelési szakasz görbealatti területeit, mint deformációs munkákat.

##### 1. A húzási rugalmassági (tensile) modulus meghatározása

A rugalmassági modulust, mint hagyományos reológiai jellemzőt használtam pektintípusok megkülönböztetésére. Meghatározása a terhelési szakasz végpontjához tartozó feszültség és deformáció alapján történt:

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (4.4.)$$

ahol:  $E$  = rugalmassági modulus,

$\sigma$  = terhelési feszültség,

$\varepsilon$  = relatív deformáció (a terhelési feszültséghez tartozó deformáció és a terhelési hossz hányadosa).

A terhelési szakaszok egyenességét, a görbealatti terület háromszög területhez történő hasonlításával ellenőriztem, 5 %-os elfogadási hiba szinten.

$$0.95 < \frac{(\sigma \cdot \varepsilon / 2)}{\int_0^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon) \cdot d\varepsilon} < 1.05 \quad (4.5.)$$

##### 2. A relaxációs szakasz értékelése, a feszültség csökkenés mértékének meghatározásával

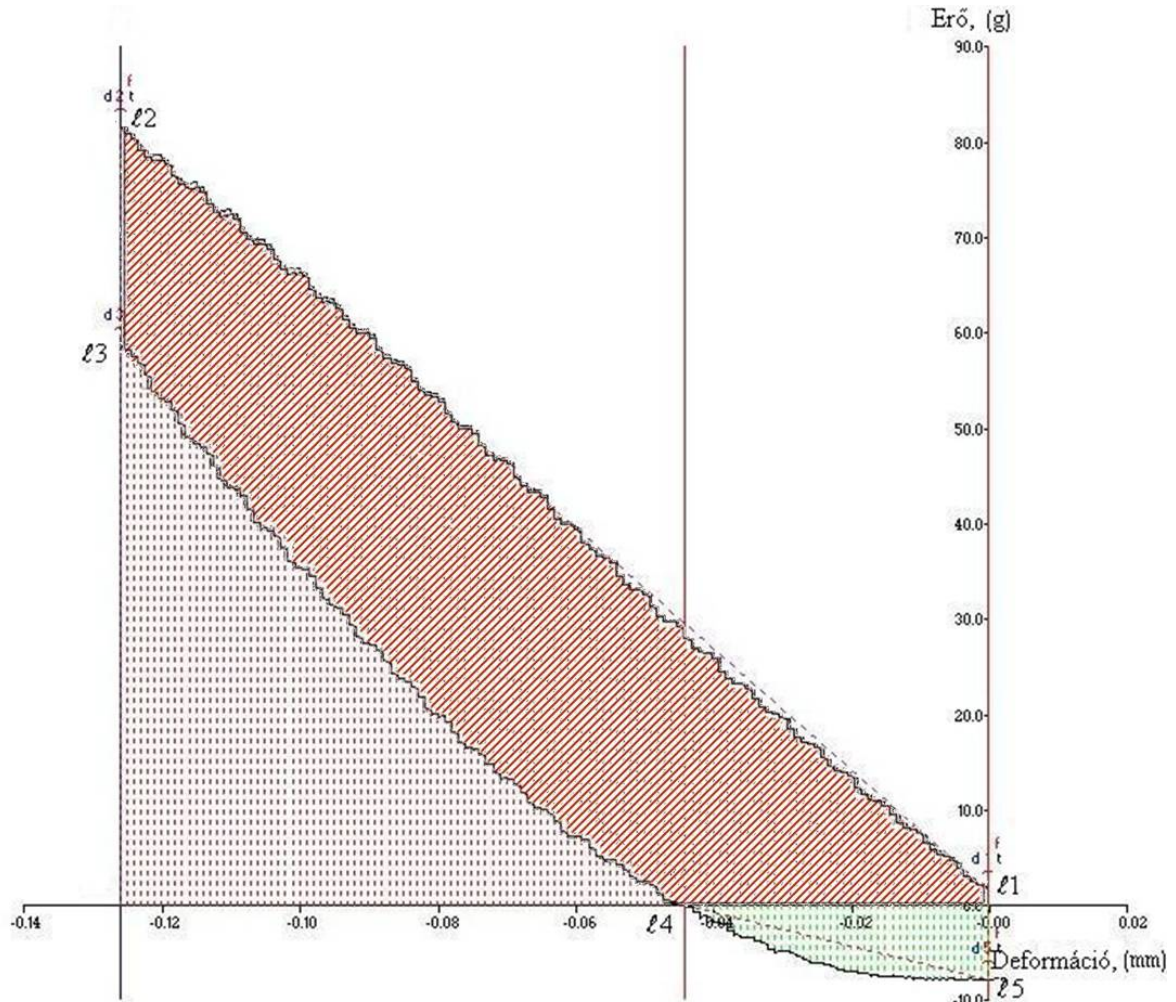
A relaxációs mérések során kapott reogramok nem mutatnak ideális lehetőséget a relaxációs idő meghatározására, mert a 30 s alatt, a feszültség nem éri el a kezdeti érték 2/3 részét. Ezért a terhelési idő kétszereséhez tartozó feszültségesés nagyságát határoztam meg:

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_{2 \cdot t_B}}{\sigma_0} \text{ \%-ban kifejezve} \quad (4.6.)$$

A terhelési idő nagysága deformáció függő, tehát, állandó sebesség esetén szintén rugalmassági jellemzőnek tekinthető. A rugalmas szakaszban a deformáció, és ezzel együtt az idő is, a terheléssel lineáris kapcsolatot mutat. A mért reogramok többségénél a terhelési szakasz 15 s-nél rövidebb volt, így a feszültségesés nagysága meghatározható.

### 3. Az energiaabszorpció tényező meghatározása

A görbealatti területeket az *energiaabszorpció tényező* meghatározáshoz is felhasználtam. Ehhez a görbe harmadik, visszaterhelési szakaszának vizsgálatára is szükség volt. Ez még csak a kezdeti lépéseknél tart, főként azért, mert sok esetben nem értékelhető hasonlóképpen, függvényekkel, mint az első kettő. Az abszorpció tényező meghatározását a 4.7-es ábra mutatja.



4.7 ábra A területek értékelése (magyarázat és képletek a szövegben)

Az ábra jelöléseiből kiindulva a terhelési szakasz területe, mint deformációs munka:

$$W_{\ell_1:\ell_2} = \int_{\ell_1}^{\ell_2} F \cdot d\ell \quad (4.7.)$$

A relaxációs szakasz alatt csak az erő csökken, a deformáció változatlan, vagyis:

$$W_{\ell_2:\ell_3} = \int_{\ell_2}^{\ell_3} F \cdot d\ell = 0 \quad (4.8.)$$



A visszaterhelési szakaszban az erő és a deformáció egyaránt csökken. Ez a szakasz két részből áll, a  $F = 0$  N eléréséig, és az  $\ell = 0$  mm eléréséig tartó szakaszokból. Ezek közül rugalmasnak csak az  $F = 0$  N eléréséig terjedő szakasz tekinthető:

$$W_{\ell 3:\ell 4} = \int_{\ell 3}^{\ell 4} F \cdot d\ell \quad (4.9.)$$

Az  $\ell = 0$  mm-ig terjedő szakasz, a mérőfej kiindulási helyzetbe való visszaérkezéséig tart:

$$W_{\ell 4:\ell 5} = \int_{\ell 4}^{\ell 5} F \cdot d\ell \quad (4.10.)$$

Száraz filmek esetén ez alig 2-3 %-a, míg hidratált filmeknél (extrém esetektől eltekintve) kb. 5-7 %-a a befektetett munkának. Ez nagy valószínűséggel a film lazább állapotát okozza a következő mérésnél, de ez a rugalmas szakaszon belül elhanyagolható, annak végén viszont hirtelen megnövekszik. Ilyenkor a következő mérések erőnövekedés nélküli deformációval indulnak. Az ilyen méréseket, kihagytam a további értékelésekből.

Az említett szakaszok közül a reverzibilis mechanikai deformációt előidéző húzófeszültség hatására bekövetkező energia abszorpció a terhelési és a visszaterhelési szakasz különbségeként számítható:

$$W_{\ell 1:\ell 4} = W_{\ell 1:\ell 2} - W_{\ell 3:\ell 4} \quad (4.11.)$$

Ennek nagysága terhelőerő növelésének hatására exponenciálisan nő. Az abszorbeált energia és a befektetett energia (a teljes görbe alatti terület) hányadosa a rugalmas szakaszban konstansnak tekinthető, nagysága függ a pektin típustól, a hidratáltságtól, és a hidratálás során használt oldatok iontartalmától.

$$\varepsilon_W = W_{\ell 1:\ell 4} / W_{\ell 1:\ell 2} \quad (4.12.)$$

#### 4.3.2. Reológiai modellek alkalmazása

A terhelési szakaszon a terhelő erőhöz viszonyítva 5%-onként (20 pont), majd a relaxációs szakaszon 0,5 s-ként (60 pont) olvastam le pontokat, a modellek szerinti regressziókhöz.

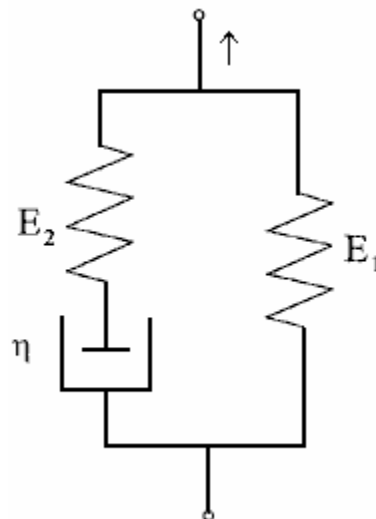
A görbeszakaszok pontjait Excel makrók segítségével rendeztem megfelelő formátumúra, és a regressziós számításokhoz szükséges transzformációk után a Maxwell modellhez lineáris, és exponenciális, a Zener modellhez pedig a Table Curve-vel non-linear regressziót végeztem, a megfelelő képletek alapján.

Először egy egyszerű Maxwell modellt próbáltam használni, de a pektinek egyszerre mutatnak viszkózus és elasztikus tulajdonságokat is. Ennek jobb közelítésére egy rugó elemet kapcsoltam párhuzamosan a Maxwell modellhez (4.8. ábra). Az így kapott háromelemű modellt standard linear solid vagy Zener modellként említik az irodalmi források. Egyenleteit és bemutatását az irodalmi részben már megkezdtém (2.15.3 fejezet)

Maxwell modell



Háromelemes (Zener) modell



Maxwell és elasztikus elemek

4.8. ábra Az alkalmazott reológiai modellek

## 1. Maxwell modell alkalmazása

A Maxwell modell terhelési szakasza egy az origóból induló egyenes szakasszal közelíthető, melynek meredeksége a rugalmassági modulus (4.9. ábra). Kiértékelésére lineáris regressziót használtam:

$$\sigma(t) = E\varepsilon \quad (4.13.)$$

Ahol:  $\sigma(t)$  = feszültség érték

$E$  = rugalmassági modulus

$\varepsilon$  = relatív deformáció

A modell alkalmazása során a konstans deformációs sebesség következtében a deformáció, a relatív deformáció, és az idő használata regressziós szempontból ugyanolyan eredményt jelent. Az eredmények szerint a közelítés viszonylag jó, magas korrelációs együtthatót ad, de a közelítés hibája szekvencialitást mutat. A terhelési szakasz nulla pontjának hibája minimális, csak műszer beállítási értéknek tulajdonítható.

A relaxációs szakasz közelítésére exponenciális egyenletet alkalmaztam:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau} + f_0 \quad (4.14.)$$

Ahol:  $\sigma(t)$  = feszültség érték

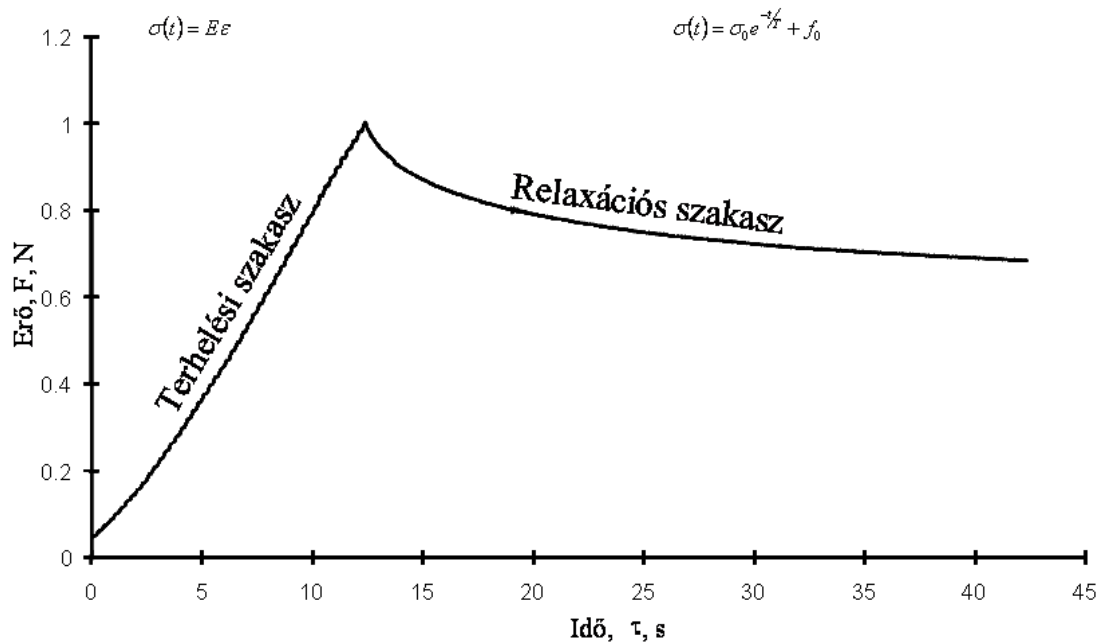
$\sigma_0$  = kiindulási feszültségérték

$t$  = aktuális idő

$T$  = relaxációs idő

$f_0$  = függőleges eltolási paraméter, fizikai jelentése gyakorlatilag nincs.

A közelítés itt is elfogadható  $r^2$ -et mutat, de a közelítési hiba és a paraméterek hibája elég magas.



4.9 ábra A relaxációs görbe értékelése Maxwell modell alapján.

2. A háromelemes reológiai modell (standard linear solid model, Poynting-Thomson test relaxációs modellje, Zener model) alkalmazása

Ennél a modellnél a terhelési szakasznak is van exponenciális tagja:

$$\sigma(t) = E_1 a t + T a E_2 \left(1 - e^{-t/T}\right) \quad (4.15.)$$

Ahol:  $\sigma(t)$  = feszültség érték

$E_1$  = a terhelőerő alkalmazásával egyidejű rugalmas deformáció rugalmassági modulusa

$E_2$  = a terhelőerő alkalmazásához képest késleltetett rugalmas deformáció rugalmassági modulusa

$$a = \frac{d\varepsilon}{dt} = v = 0.02 \text{ mm/s}$$

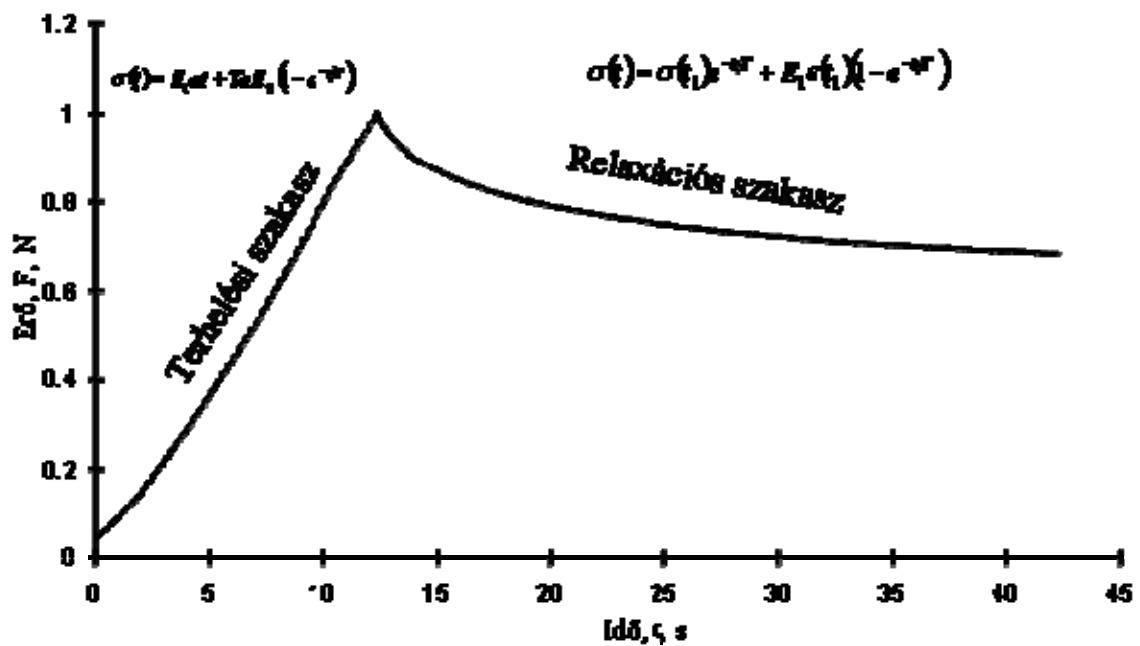
$t$  = aktuális idő

$T$  = relaxációs idő

Az exponenciális tagnak köszönhetően a közelítés sokkal megbízhatóbbá válik,  $r^2$  értéke magasabb, hibái kisebbek. A relaxációs szakaszra alkalmazott függvény több információt tartalmaz:

$$\sigma(t) = \sigma(t_1)e^{-t/T} + E_1\varepsilon(t_1) \cdot \left(1 - e^{-t/T}\right) \quad (4.16.)$$

A rugalmassági modulusok ( $E_1$  és  $E_2$ ) értékei együttesen jellemzik a film rugalmasságát, és a relaxációs idő közvetlenül meghatározható. Az értékelést a relaxációs szakaszban kell kezdeni.



4.10 ábra A görbe elemzése a háromelemes modell alapján

A Zener modell még mindig ideális, Newtoni folyadékként kezeli az anyagokat a relaxáció során, a pektin viszont átmeneti tulajdonságai miatt nem tekinthető ilyennek. Ezért relaxációs görbéje egy konkrét, meghatározható erőértékhez tart, vagyis nem egy egyszerű, hanem egy többszörösen nyújtott exponenciális függvényvel közelíthető. (Kohlrausch fractional stretched exponent formula = szakaszosan nyújtott exponenciális egyenlet) Egy ilyent mutattam be az irodalmi részben a Maxwell modellből kiindulva a (2.16.) egyenletben. A Zener modell relaxációs szakaszának egyenletére vonatkoztatva ez azt jelenti, hogy a második tagnak van egy  $\beta$  kitevője:

$$\sigma(t) = \sigma(t_1)e^{-t/T} + E_1\varepsilon(t_1) \cdot \left(1 - e^{-t/T}\right)^\beta \quad (4.17.)$$

Ez a  $\beta$  számításaim szerint egy nagyjából konstansnak tekintendő anyagi jellemző, pektinekre vonatkozó értéke 0,58 és 0,64 közé esik.



## 5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### 5.1. *A vizsgálati módszerek hibalehetőségei*

#### 5.1.1. A filmkészítés hibalehetőségei

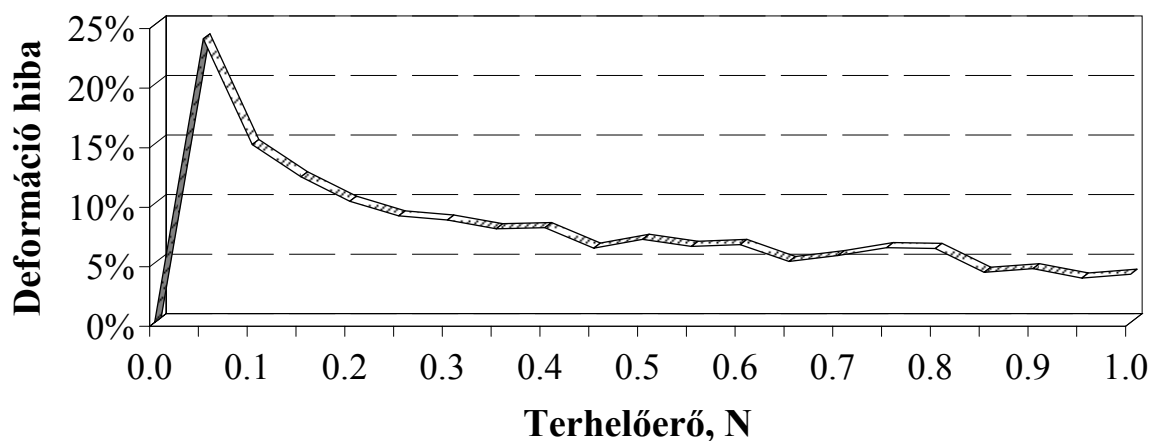
A filmek készítésekor egységesen 3 %-os oldatot rétegeztünk a petricsészékbe, kis hibával, azonosnak tekinthető mennyiségben (az általam extrahált almapektinből 2 %-os oldatot készítettem kiindulásként, ezért a filmek vékonyabbak lettek, de pektin tartalmuk %-osan hasonló volt). A hiba az oldat magas viszkozitásából ered, aminek következtében azok adagolása nehézkes volt. A térfogati adagolás hibáinak csökkentése céljából minden kiadagolt oldatot labormérlegen 0,01 g pontossággal visszamértem, és a filmek későbbi szárazanyag-tartalmát a kapott tömegekből kiindulva állapítottam meg. A bemért oldatokból a szárítás során kialakult filmnek az exikátoros raktározás végén, vagyis a hidratáció előtt mutatott koncentrációját a tömeg különbségek alapján határoztam meg, feltételezve, hogy legnagyobb részt csak víz távozott a rendszerből. A minták méretre vágásakor a pontos méreteket, nagy nagyítást, és megvilágítást biztosító mikrométer és digitális csavarmikrométer segítségével állapítottam meg. A tömeg megmérésére analitikai mérleget használtam.

#### 5.1.2. A duzzadás utáni minták mérési hibái

A hidratációt követően a hidratáló oldatból kiemelt mintáknak lecsöpögtetés, és leitatás után megmértem a tömegét, és az alaki méreteit (hosszát, szélességét és vastagságát). A tömeg mérésére analitikai mérleget használtam, ugyanazt, amit a hidratálás előtt. Az alaki méretekhez a műszerszenyezés elkerülésére, és a gyorsabb mérés érdekében digitális tolómérőt használtam. Ennek pontossága kisebb, mint az említett mikrométeré, de ennél lényegesen nagyobb hibát okozott volna, ha a minta szobalevegőn túl sokat áll a többi mérés előtt. Mindezek mellett a lecsöpögtetés és leitatás mértéke is hibákat okozott. A filmek mérés előtti felragasztásához kétkomponensű, cianoakrilát tartalmú ragasztót használtam. A felragasztás után a műszerbe helyezett minták terhelési hosszát digitális tolómérő segítségével mértem meg. A minták feszesre állítását a műszer kezelőszerveivel igyekeztem mindig azonos mértékben elvégezni. A feszesre állítás hibáit a reogramok kezdeti értékének különbözősége mutatja. Ez 0,01 és 0,05 N közötti értékeknél van, ami azt jelenti, hogy a 0,1 N terhelőerőhöz tartozó mérések jelentős hibával terheltek. Ezért ezeket a későbbi értékelések során nem használtam fel. A filmek kiszáradásából adódó hibák csökkentése érdekében minden mérés előtt benedvesítettem őket, a hidratálásukból maradt oldattal.

### 5.1.3. A reogramok terhelési szakaszainak rugalmassága

Ugyanazon a mintán több mérést is végeztem, közvetlenül egymás után. Ilyen vizsgálatok esetén szükséges a rugalmas igénybevétel ellenőrzése. Erre az egyik lehetséges módszer a terhelési szakaszok egymáson futásának vizsgálata. A terhelési szakaszok pontjainak egybeesési hibáját mutatja az 5.1.-es ábra. Ebből az látszik, hogy a kezdeti néhány pont nagyobb hibájától eltekintve a pontok szórása 5 % körül stabilizálódik. A reogramok kezdetén tapasztalható nagyobb hibák műszer beállítási problémával magyarázhatóak, mert itt, a mérés kezdetén az első pontok 0,01-0,05 N közé esnek. Így ezek a pontok nehezen értékelhetők. A hiba 0,4 és 0,8 N terhelőerő érték között 5 % körül stabilizálódik. Ebben a szakaszban történt a reológiai számítások nagy része. A 0,8 N utáni hibacsökkenést már nem szabad a hibaérték javulásának tulajdonítani, hiszen itt már a filmek egy része elszakadt, tehát csak kevesebb reogramot tudtam vizsgálni.

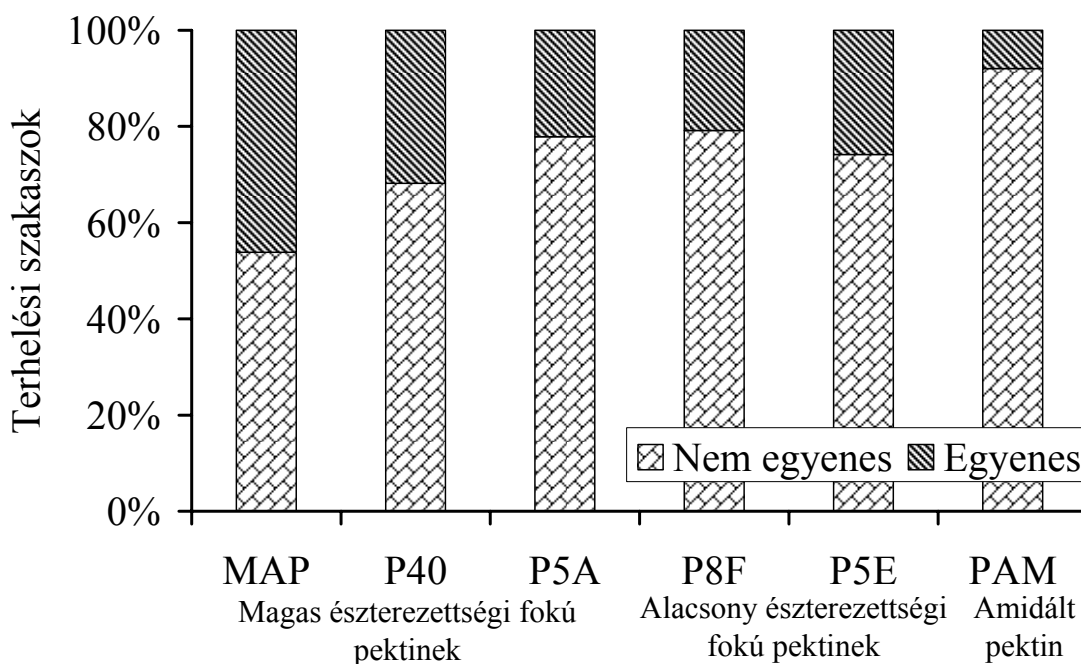


5.1. ábra Az erő-deformáció függvény terhelési szakaszának egybeesését mutató hibaérték

### 5.1.4. A terhelési szakasz közelítési módjai

1. A nulla ponton áthaladó egyenesnek tekintett terhelési szakasz hibája.

A módszer fejezetben említettem, hogy a terhelési szakasz egyenességét, első lépésben, a reogram alatti terület háromszöghöz történő hasonlításával ellenőriztem (4.5. képlet, 5.2. ábra). A bemutatott ábra szerint átlagosan a mérések közel 75%-ában nem tekinthető egyenesnek a terhelési szakasz, tehát az alapfeltevést hibásnak tartom. A terhelési szakasz homorúságát illetve domborúságát és a közelítés hibáit, a későbbiekben modellközelítésekkel, és azok összehasonlító elemzésével vizsgáltam.

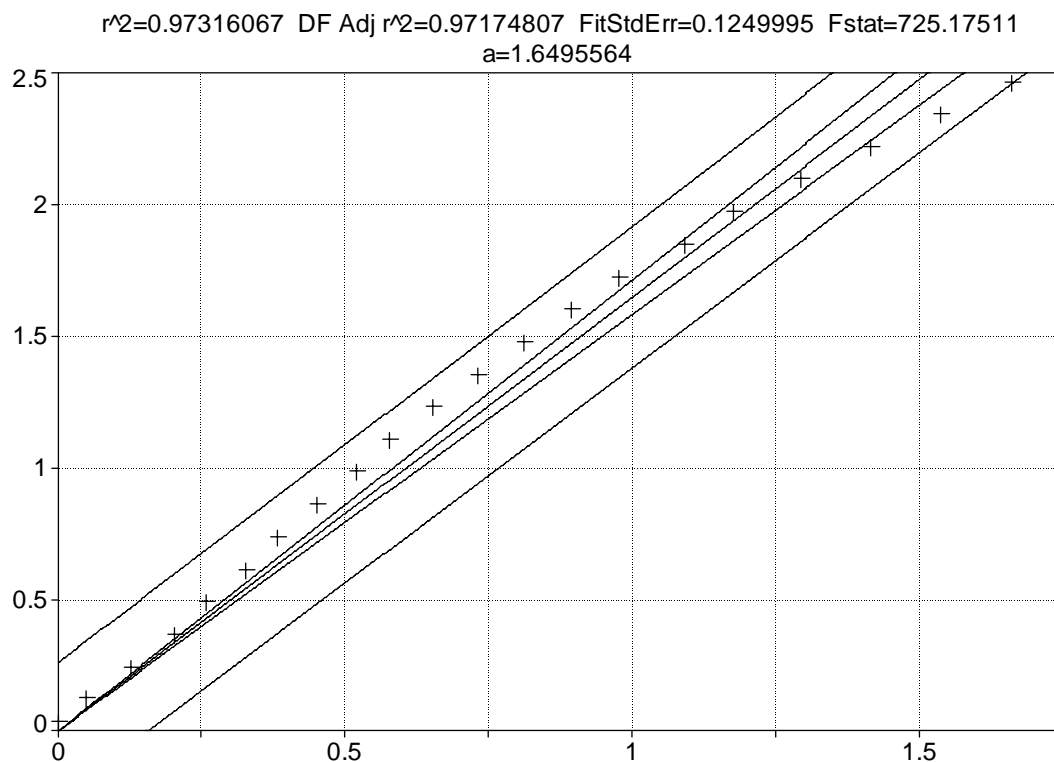


5.2. ábra A terhelési szakasz egyenessége pektin típusonként

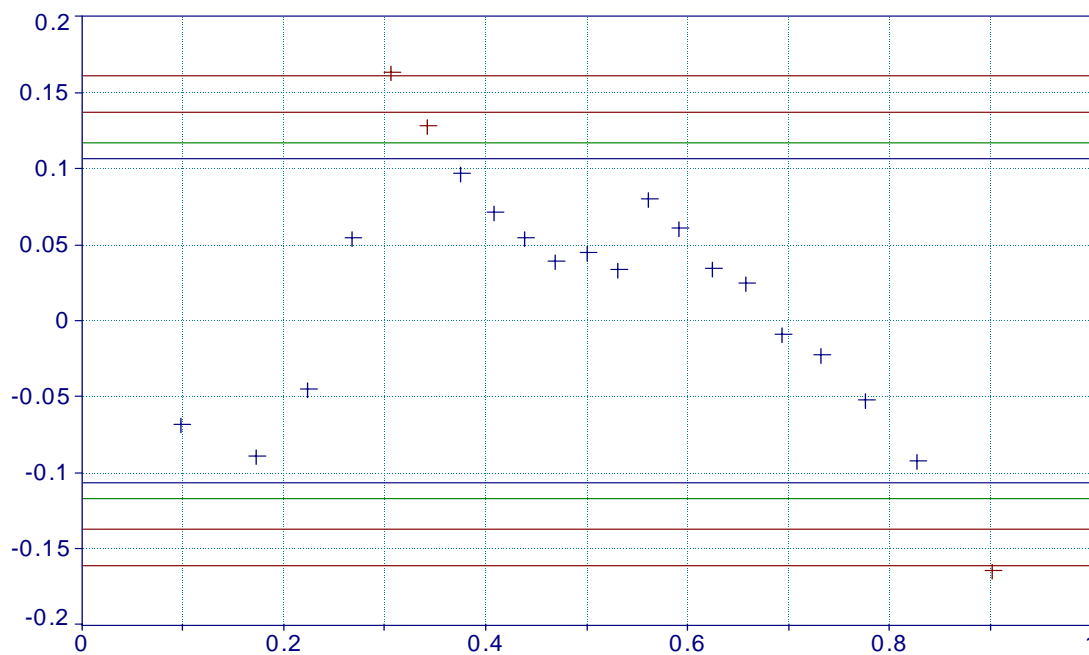
## 2. A terhelési szakasz Maxwell modell szerinti egyenessel közelítésének hibája

A Maxwell modell a terhelési szakaszt egyenessel közelíti. A rugalmassági modulus első, csak a terhelő feszültséget és a deformációt figyelembe vevő, megközelítésénél már utaltam arra, hogy ez az ideális megközelítés a pektineknél hibás következtetésekre vezet, mert a szakasz nem teljesen egyenes. A Maxwell modell alkalmazásakor erre a problémára már nem csak a területek vizsgálata ad lehetőséget, hanem a regressziós paraméterek, és a residumok nagysága is. A regressziós paraméterek közül a korrelációs együttható értéke általában megfelelőnek mondható, és a hibák sem túl magasak, a módszer problémáit figyelembe véve. A reogram összes pontja a közelítő egyenes 90 %-os valószínűségi-szintű konfidencia intervallumában található (5.3. ábra). Ha viszont a reogram és az egyenes elhelyezkedését vizsgáljuk, látható, hogy a pontok jelentős része az egyenes felett van. A közelítés residumait ábrázolva a hibák még szembetűnőbbek. Mindezek alapján, a Maxwell modellből eredő, egyenessel való közelítés nem megfelelő, mert szekvenciális hibát mutat (5.4. ábra).





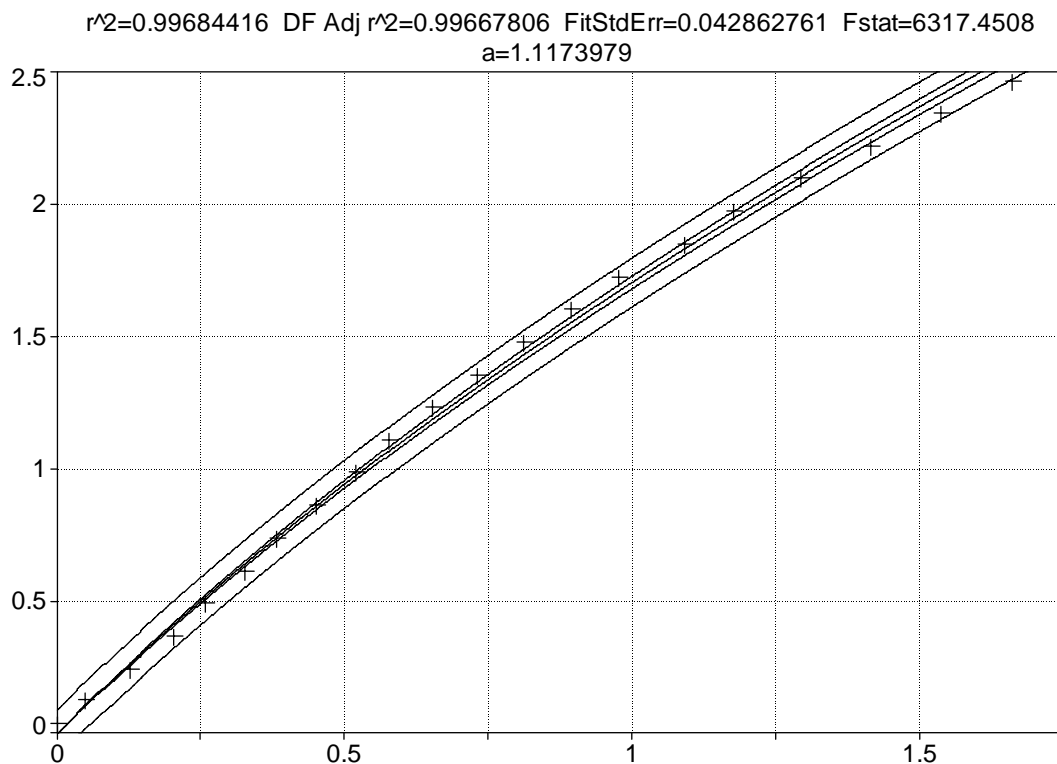
5.3. ábra Lineáris regresszió alkalmazása a reogramok terhelési szakaszára



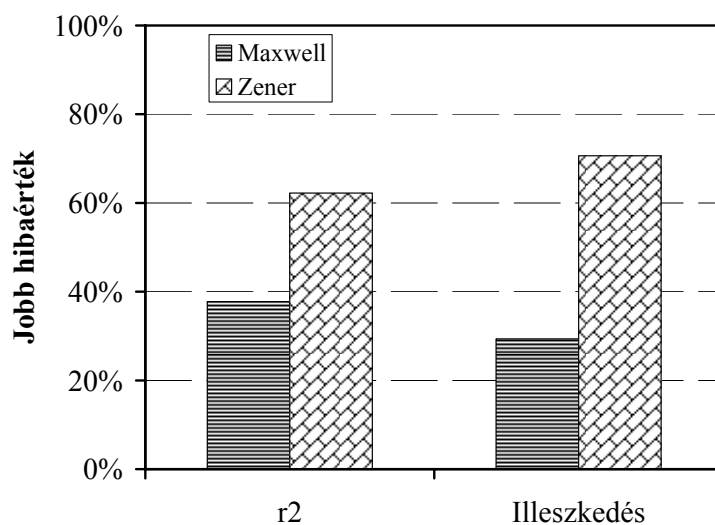
5.4. ábra A lineáris regresszió residumai a reogramok terhelési szakaszára

### 3. Zener modell szerinti közelítés

A Zener modell egy lényegesen bonyolultabb összefüggést használ a terhelési szakasz közelítésére (4.15-ös képlet). Feltételezi, hogy a viszkoelasztikus tulajdonságokkal rendelkező pektinek rugalmassága csak két rugalmassági tényező együttes használatával, és a viszkózus elem rugalmasságának figyelembevételével írható le. Így a terhelési szakaszt nem tekinti egyenesnek, és a kiinduló pontját is csak 0 közelinek feltételezi (5.5. ábra).

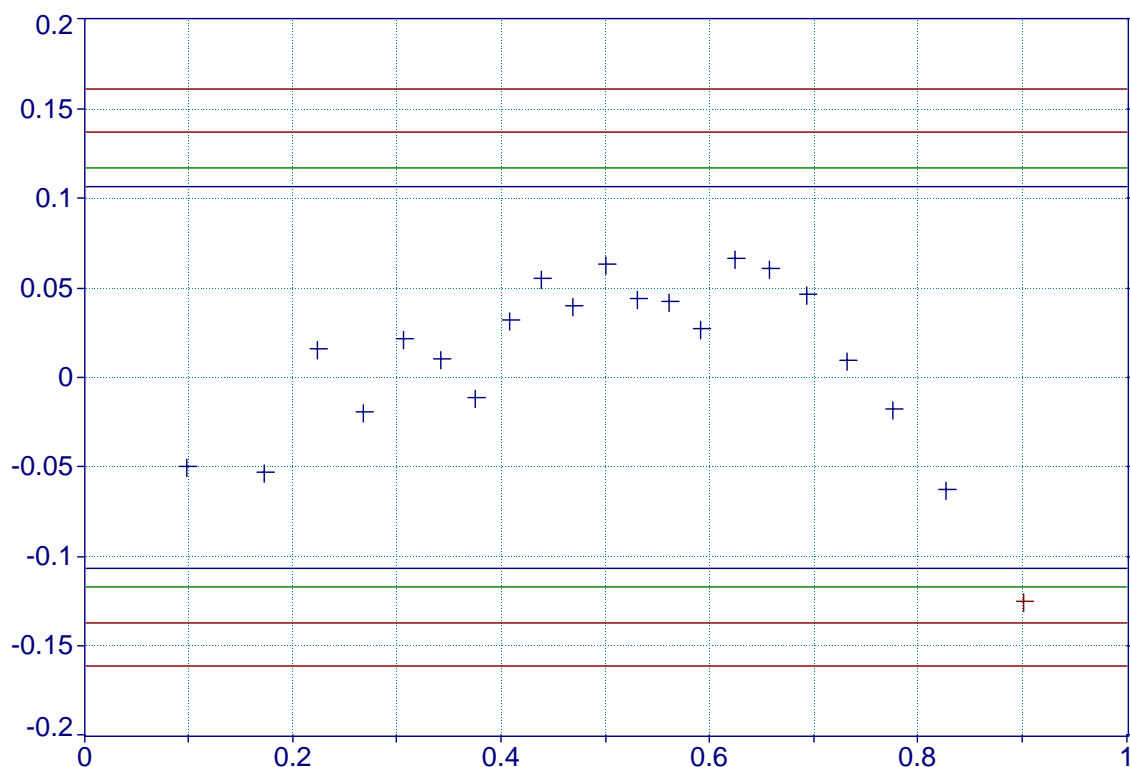


5.5. ábra A Zener modell szerinti nemlineáris egyenlettel történő közelítés



5.6. ábra A két modell illeszkedésének összehasonlítása

Az 5.6. ábrán látszik, hogy a korrelációs együttható sokkal többször kap magasabb értéket, mint az egyenessel közelítésnél, a hibák is gyakrabban kisebbek. A residum analízis (5.7. ábra) azt szemlélteti, hogy a reogram pontjai már a közelítő függvény mindkét oldalán megtalálhatóak. A terhelési szakaszban található paraméterek egy része a relaxációs szakasz közelítéséből származik, tehát a viszkózus tag rugalmassága is érvényesül. (Eleget tesz a reológia 3. axiómájának.) Ezek alapján a Zener modell szerinti közelítést megfelelőnek tartom.

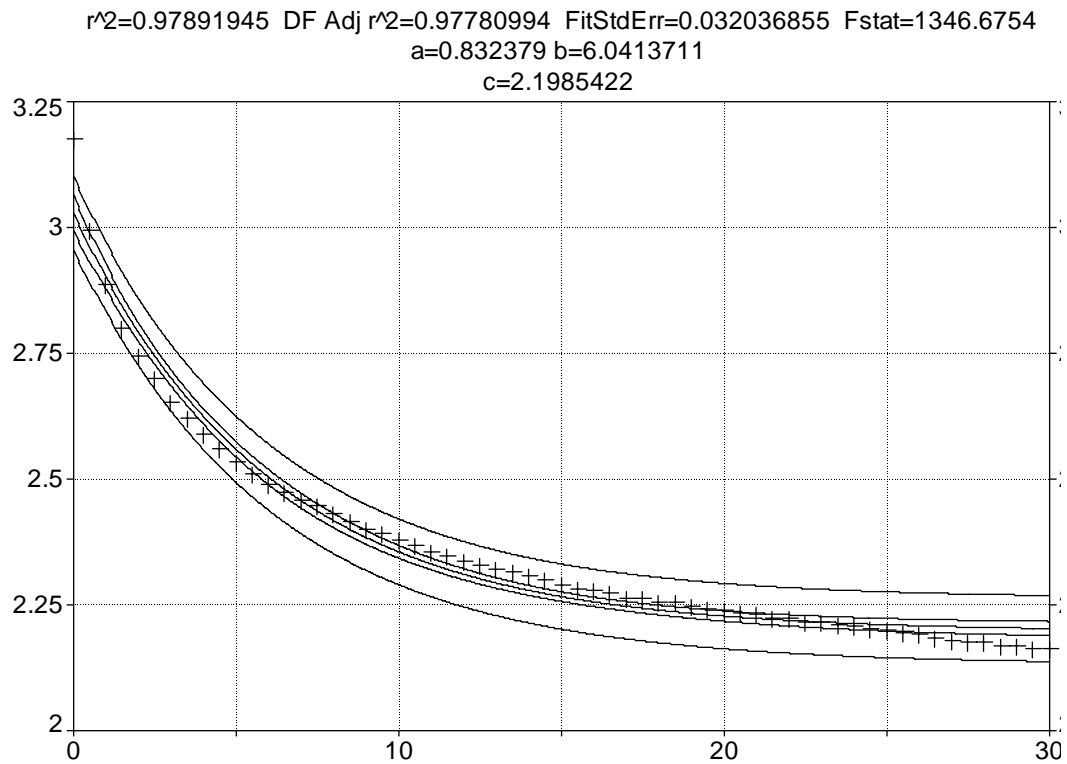


5.7. ábra A Zener modell szerinti nemlineáris egyenlettel történő közelítés residumai

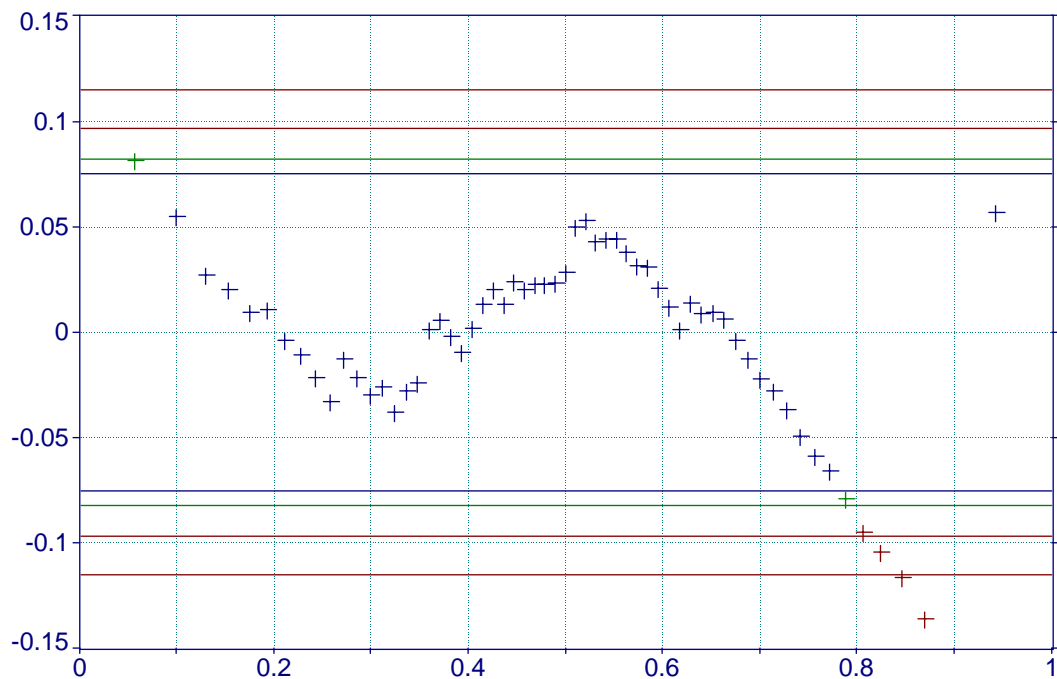
### 5.1.5. A relaxációs szakasz közelítésének hibái

#### 1. Maxwell modell szerinti közelítés

A Maxwell modell a relaxációs szakaszt egy exponenciális függvénnyel közelíti (5.7. ábra). Ez a függvény a reogramnak erre a szakaszára magas korrelációs együtthatót, és kis hibákat mutat. A közelítő függvény residumai viszont azt mutatják, hogy a függvény egyes hosszabb szakaszai a reogram alatt vagy felett helyezkednek el (5.8. ábra). A modell szerinti illesztés azt is feltételezi, hogy a relaxációs idő alatt kialakuló feszültség minden esetben a kiindulási feszültség  $2/3$  része, ez pedig a vegyes tulajdonságokra vonatkozó szuperpozíciós elv miatt nem igaz. Az így kapott relaxációs idők az ismert görbeszakaszok alapján nem ellenőrizhetők, a görbeszakaszok vége közelében tapasztalt feszültségmaradék értékek alapján közelítési hibákra utalnak (ld. később, a terhelési idők kétharmadához tartozó feszültség maradékra vonatkozó fejezetnél). Nem tartalmaz információt a viszkózus tag rugalmasságára, és nem áll kapcsolatban a terhelési szakaszból meghatározható paraméterrel.



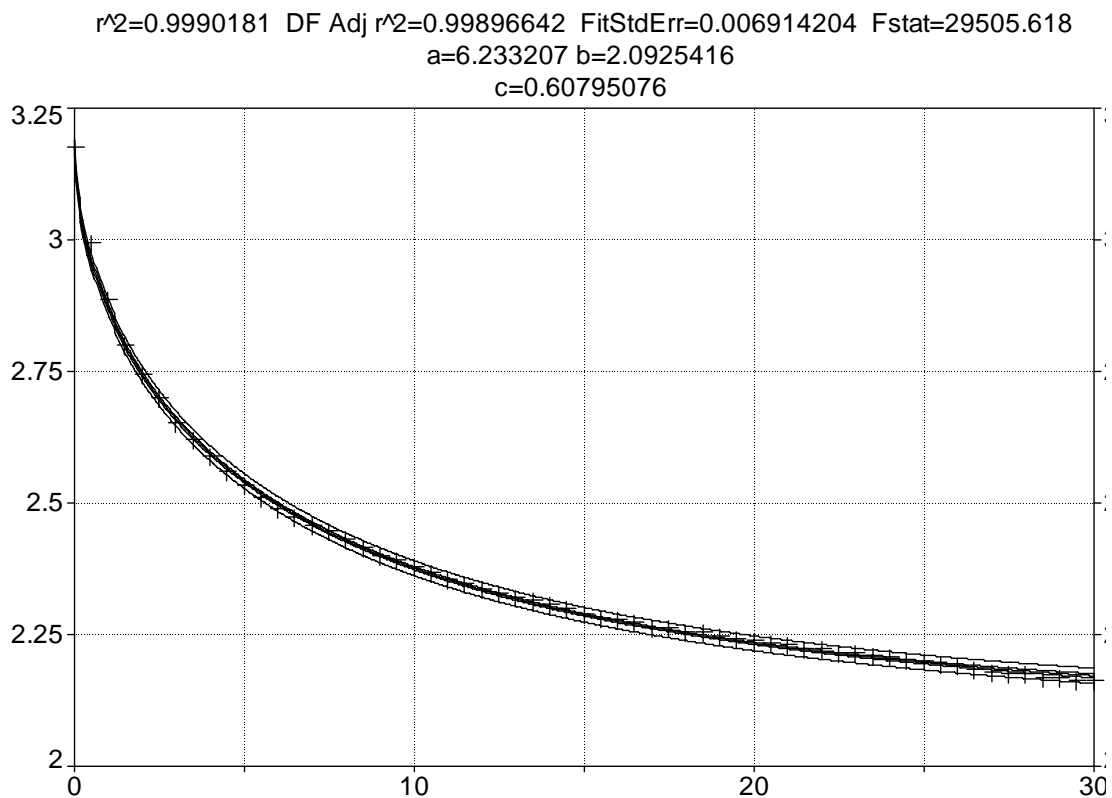
5.8. ábra A relaxációs szakasz Maxwell modell szerinti közelítése



5.9. ábra A relaxációs szakasz Maxwell modell szerinti közelítésének residumai

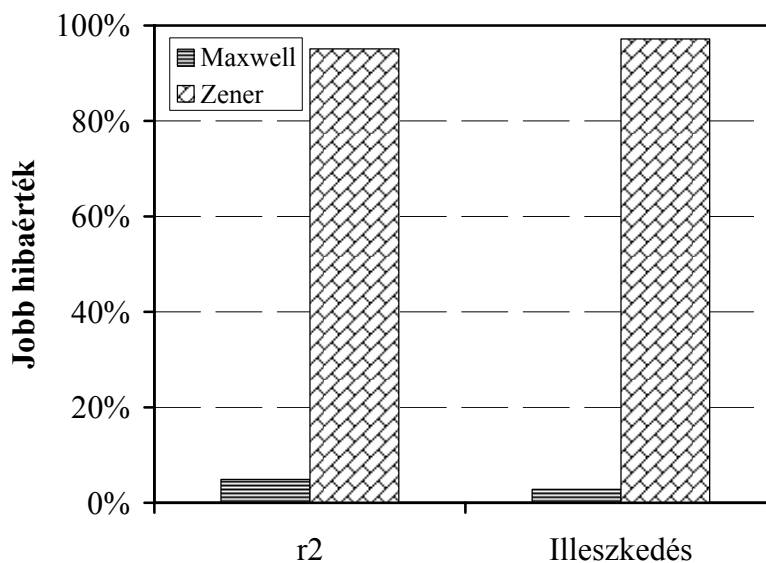
## 2. Zener modell szerinti közelítés

A Maxwell modellhez képest többletinformációkat, tartalmazó egyenletet használ a közelítéshez. A viszkózus tag rugalmasságát is feltételezi, és a közelítés sorrendjét is megszabja, azáltal, hogy a relaxációs idő, és a viszkózus taggal sorba kötött elasztikus tag meghatározása nélkül a terhelési szakasz függvénye nem írható fel.



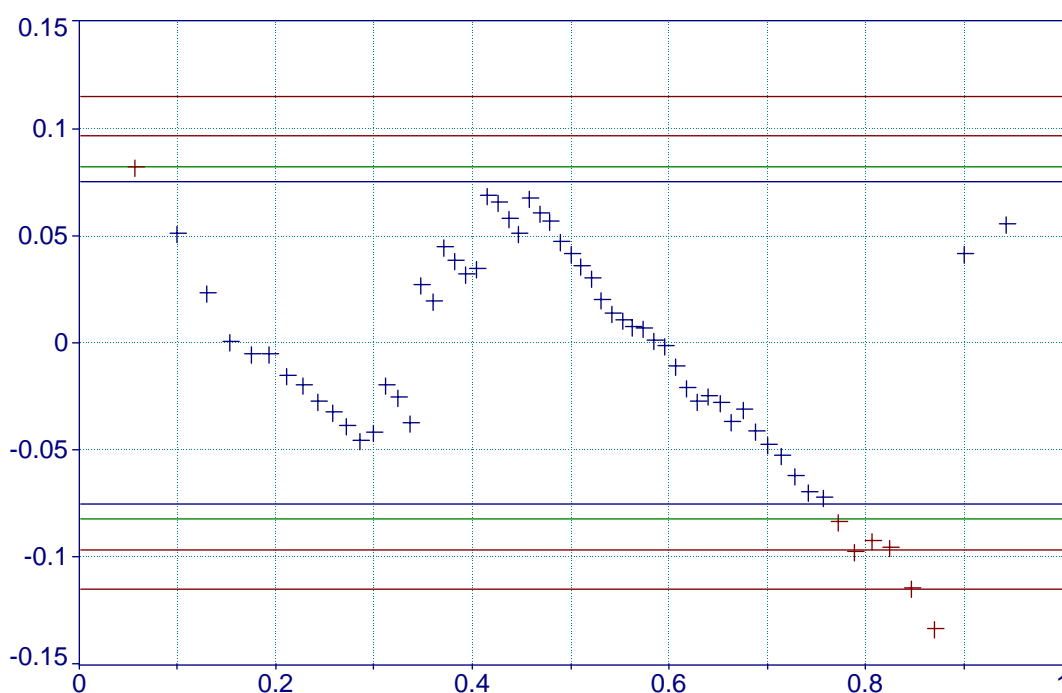
5.10. ábra A relaxációs szakasz Zener modell szerinti közelítése, többszörösen nyújtott exponenciális függvénnyel

A mért pontok a közelítő függvényhez közelebb vannak (5.10. ábra). A kapott rövidebb relaxációs idők azt feltételezik, hogy a relaxáció során rövidebb idő után a feszültségérték stabilizálódik. A stabilizálódó feszültség értéke, az elasztikus tag miatt, magasabb is lehet, mint a kiinduló érték  $2/3$  része.



5.11. ábra A két modell illeszkedésének összehasonlítása

A modell szerinti korrelációs együttható sokkal gyakrabban mutat magasabb értékeket, és a kapott illeszkedési hibák is általában kisebbek (5.11. ábra). A residum elemzés szintén kisebb hibákról tanúskodik (5.12. ábra), de a hibák szekvencialitása megmaradt, ami azt jelzi, hogy újabb elemek közelítésbe vonásával a modell tovább javítható lenne, de irodalmi tapasztalatokra támaszkodva a kapott bonyolultabb modell már nem hozna lényeges javulást, ezért a relaxációs szakasz Zener modell szerinti közelítést elfogadhatónak tartom (Bellus–Csatár 2004).



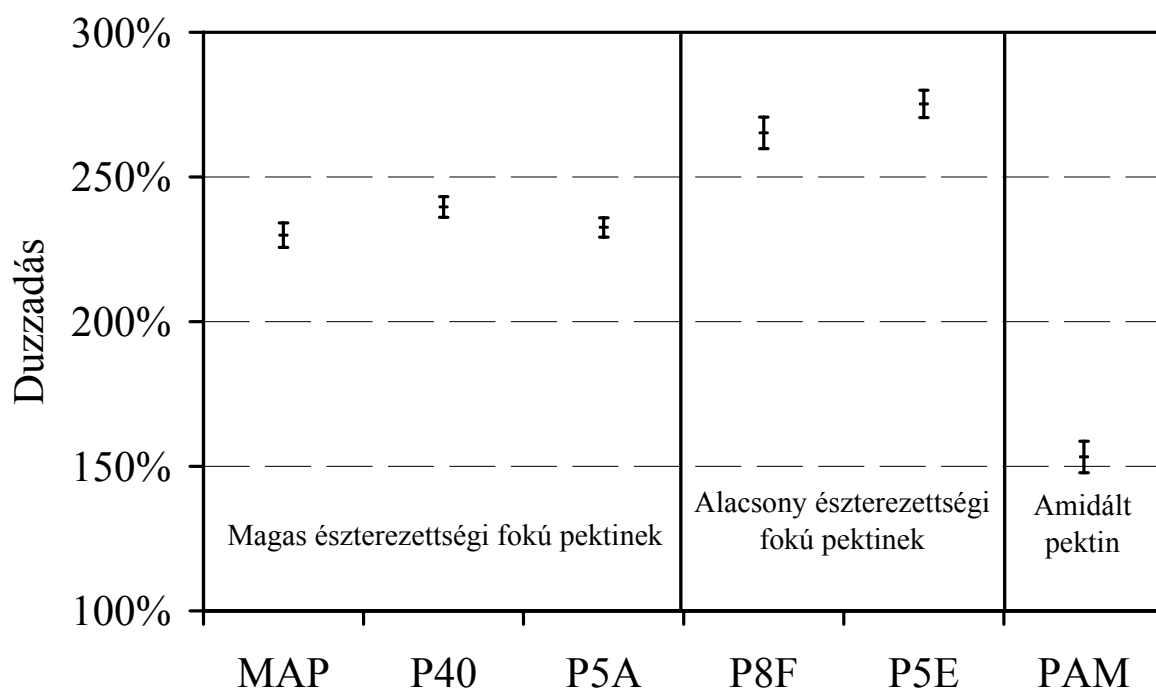
5.12. ábra A relaxációs szakasz Zener modell szerinti közelítésének residumai

## 5.2. A duzzadási kísérletek eredményei

A vizsgálati módszerek fejezetben leírtak szerinti hidratáció végén a mintákat visszamértem, méretváltozásuk megismerése céljából. A méretváltozás oka, az egyensúlyi nedvességtartalom kialakulása. A duzzadás fizikai szempontból nyomásegyensúly kialakulását jelenti (ld. irodalom). A duzzadás mértéke függ a pektintípustól (5.13. ábra), és a hidratáló oldattól. A duzzadási vízfelvételt tömeg és térfogatmérések alapján állapítottam meg, közvetlenül a mechanikai vizsgálatok előtt.

### 1. A pektin típus hatása

Az észterezettségi fokból adódó különbségek azt mutatják, hogy az alacsony észterezettségi fokú pektinek duzzadása lényegesen magasabb, mint a magas észterezettségi fokúaké. Sajnos, a vizsgált pektinek a töltéeloszlásból adódó különbségeket nem képesek tükrözni, hiszen az észterezettségi fok különbsége sokkal jelentősebb. (5.13. ábra).

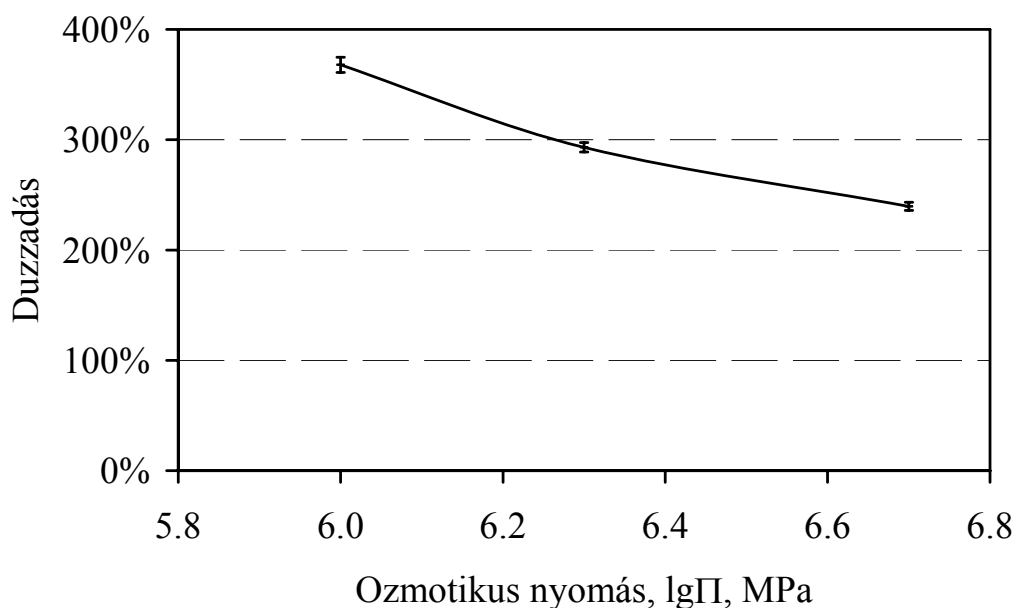


5.13. ábra A pektin típus befolyása a duzzadásra ( $\lg \Pi = 6,7$  MPa, kontroll oldatok)

Az 5.13-as ábrából, látható, hogy az általam előállított alma pektin (MAP) észterezettségi fokának (70) megfelelő duzzadást mutat. Az amidált pektin duzzadása lényegesen kisebb, mint a többié. Ez a kétféle hálózatképzéssel magyarázható (egg-box és hidrofíl-hidrofób H kötések ld. irodalom)

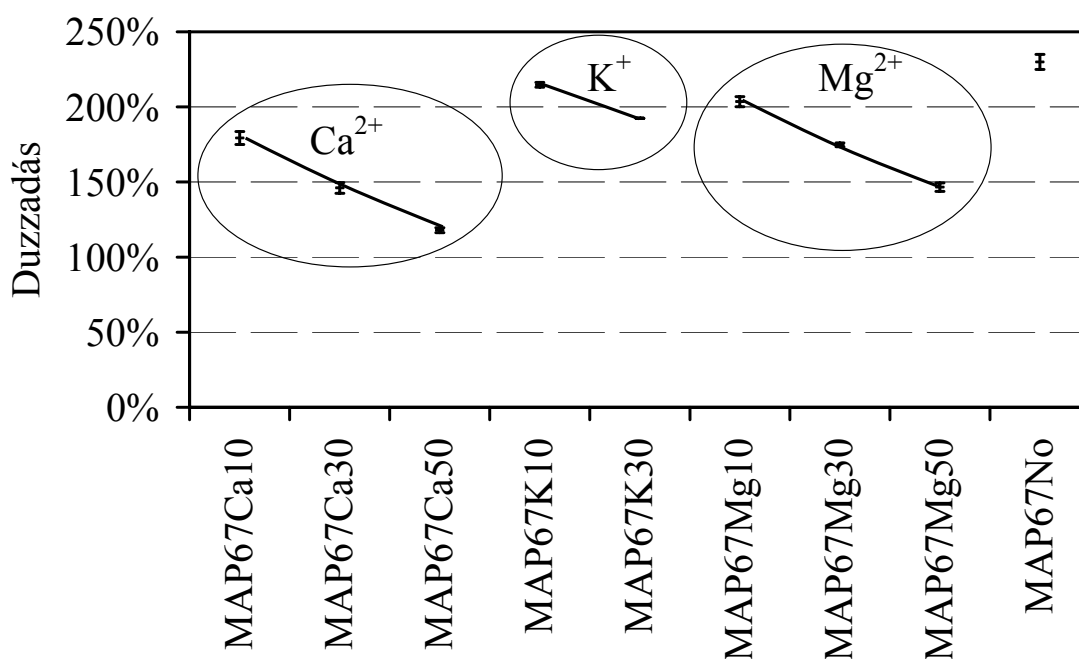
## 2. A hidratáló oldat hatása

A hidratáló oldat tulajdonságai közül az ozmotikus nyomás, és az iontartalom hatása a legjelentősebb. Az 5.14-es ábrából látható, hogy a duzzadás mértéke kisebb, nagyobb ozmotikus nyomású oldat esetén. Az irodalmi adatok a pektingélekre vonatkozóan ugyanezt mutatják. A kisebb duzzadás oka, a kisebb nyomáskülönbség. Az ábrán bemutatottnál kisebb ozmotikus nyomás esetén a film részben vagy teljesen feloldódik. Mérési tapasztalataim alapján további vizsgálatokra csak a  $\lg(\Pi)$  6,7-es oldattal kezelt filmek voltak alkalmasak, mert a többi túl lágy volt, és vagy a felragasztáskor, vagy azt követően a legkisebb erő hatására már elszakadtak.



5.14. ábra A hidratáló oldat ozmotikus nyomásának hatása a filmek duzzadására (P40)

Az oldat koncentrációján (ozmotikus nyomásán) kívül a hozzáadott ionok hatása is jelentős mértékű. (5.15. ábra) Az eredményeim azt mutatják, hogy az egy vegyértékű K ionok hatása általában jelentéktelen. A Mg-, és a Ca-ionok viszont erősen befolyásolták a duzzadást. Látható, hogy az ionok koncentrációjának is jelentős hatása van. Az ionok hatása a kémiai szerkezet következménye, mert a két vegyértékű Ca- és Mg-ionok képesek kapcsolatot teremteni két PGA lánc között, míg az egy vegyértékű K-ionok nem. Az ionok hatása a többi pektin esetében is hasonló, de pl. az amidált pektinnél elenyészően kicsi.



5.15. ábra Az ionok hatása a duzzadásra (alma pektin)



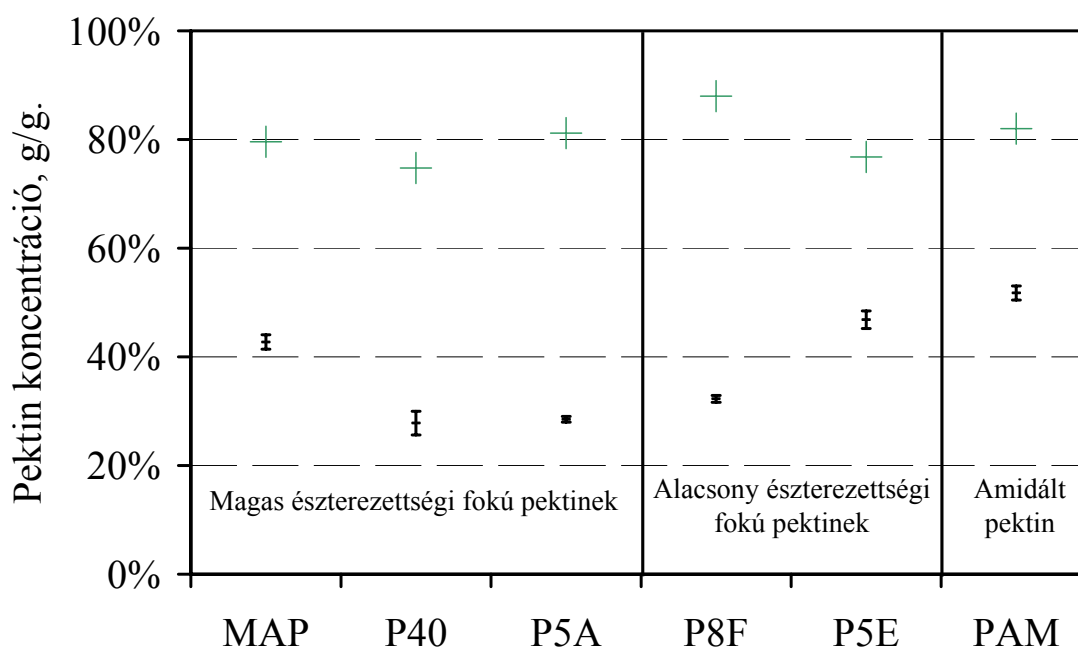
### 3. A duzzadás, mint a hidratáció hatásaként létrejövő koncentrációváltozás

A méréseim során kapott paraméterek, mint minden oldatokra vonatkozó mérésből származó adat, koncentrációfüggést mutatnak. Az eddig, és ezután bemutatott grafikonok és értékek ezt szemléltetik. Ezek a koncentrációk esetünkben egyensúlyi koncentrációk kialakulására vezethetők vissza. Az így kialakult nedvesség tartalmú filmet tekintettem „száraz” filmeknek. Az ezekkel végzett kísérleteket külön fejezetben fogom bemutatni. Ezekből a hidratáció során megint csak egyensúlyi nedvességtartalmú filmek alakultak ki. Itt víz, és ion felvétel egyaránt történt, de az ionok mennyiségének koncentráció módosító hatása elenyésző. A vízfelvételt viszont mind az oldatok ozmotikus nyomása, mind a felvett fémionok hatására kialakult ionos kötések gátolták.

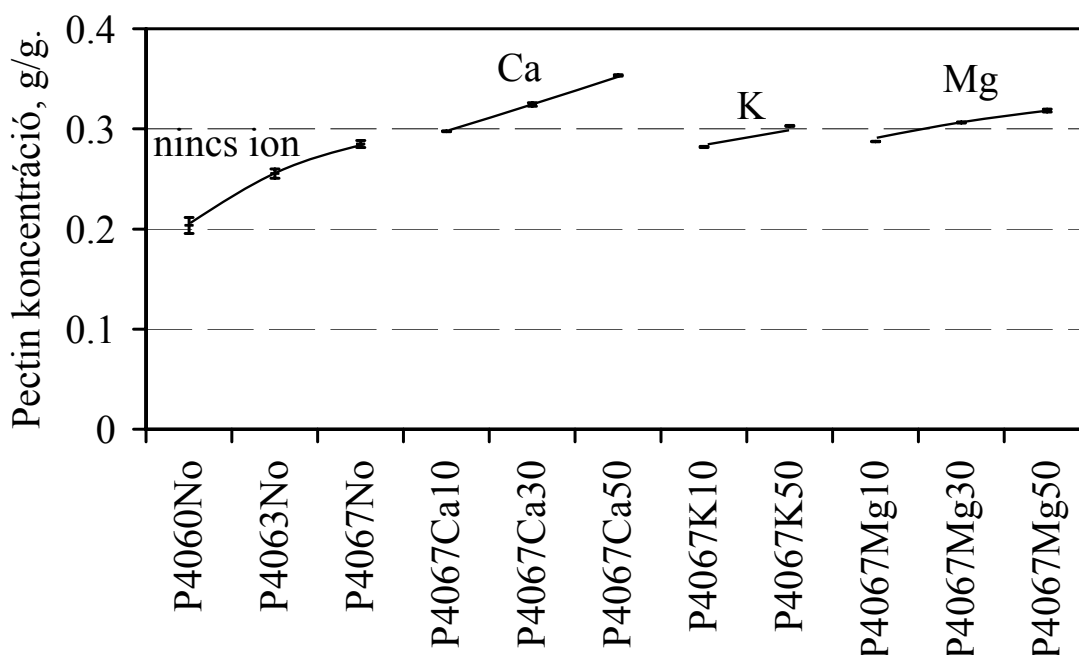
**Tehát, a kialakuló filmek pektin koncentrációját négy tényező befolyásolta:**

- A pektin típus (5.16. ábra),
- A hidratáló oldat ozmotikus nyomása,
- A benne található sók kémiai minősége, és
- A koncentrációja. (5.17. ábra).

Látható, hogy a Ca- és a Mg- hatása jelentős, míg a K-ionoké elenyésző. Mindezek anyagszerkezeti magyarázata a 2.9-es fejezetben található.



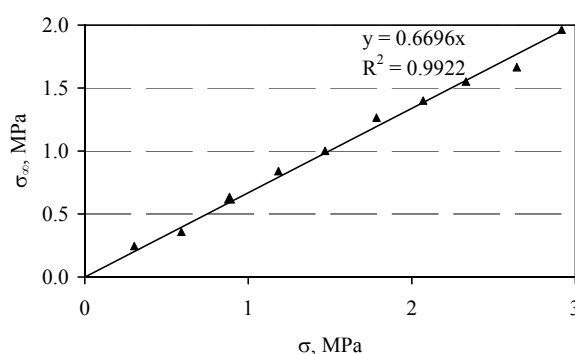
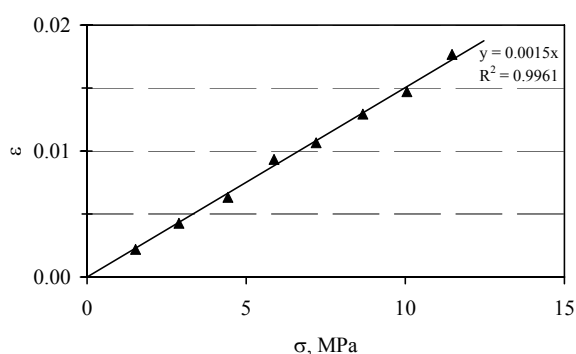
5.16. ábra A hidratáció hatására kialakult pektin koncentrációk (száraz, hidratált)



5.17. ábra A hidratációs oldat koncentrációt befolyásoló hatása

### 5.3. A deformációs tartomány és a Deborah szám

A mérési tartomány szempontjából lényeges, hogy a rugalmas deformáció tartományában mérjék mindvégig. Ezt úgy lehet ellenőrizni, hogy a feszültséggel függvénykapcsolatot mutató paramétereknek lineáris kapcsolatot kell mutatniuk. Ezek a paraméterek a relatív deformáció, a maximális feszültség pillanatában ( $\varepsilon(t_1)$ ), és a relaxációs idő eltelte után stabilizálódó feszültség ( $\sigma_\infty = E_1 \cdot \varepsilon(t_1)$ ), (5.18. a és b ábra)



5.18. a. ábra Relatív deformáció a beállított feszültség függvényében (példa)

5.18. b. ábra Feszültség a relaxációs idő eltelte után, a beállított feszültség függvényében

A Maxwell modelltől eltérően a relaxációs idő eltelte utáni feszültség nem mindig pontosan 2/3-a a beállítottnak. Mint ahogy azt a jobboldali, 5.18. b. ábra mutatja, az alkalmazott Zener modell lehetővé teszi, hogy ezt a paramétert pontosabban meghatározzuk.

A megbízhatóság szempontjából a rugalmassági tartományon kívül a mérés hossza is lényeges tényező. Itt két szempontot kell mindenképpen szem előtt tartanom: az egyik, hogy lehetőség szerint tovább mérjük a relaxációs szakaszt, mint a relaxációs idő. A másik, hogy a pektin hidratált formában kerüljön mérésre, ugyanis a levegőnek nedvességelvonó hatása van vele szemben, és ennek következtében a mérési sorozat alatt kiszáradhat a film. Ezt számszerűsíti a Deborah szám, ami a relaxációs idő, és a megfigyelési idő hányadosaként azt jelzi, hogy mérésünk hossza elégséges-e, illetve nem sokkal hosszabb-e, mint kellene. Ez a szám méréseink esetében Maxwell modellel értékelve általában nagyobb volt egynél, de a Zener modellel mindig 0 és 1 közé esett, vagyis túl mértem a relaxációs időn, és extrém esetektől eltekintve nem volt kisebb, mint 0,2. Vagyis az alkalmazott 30 s nem érte el a relaxációs idő ötszörösét. Hogy ez túl sok vagy sem, nehéz eldönteni, de van egy segítségem, a görbe alakja, ami jelzi, ha a film elkezdett száradni. A relaxációs szakasz vége ilyenkor elkezd emelkedni. Ez a modell illesztés hatásfokát rontja. Szárazfilmek esetén ennek természetesen nincs jelentősége, de ezeknél is lényegesen rövidebb relaxációs időket számítottam, mint a mérési idő.

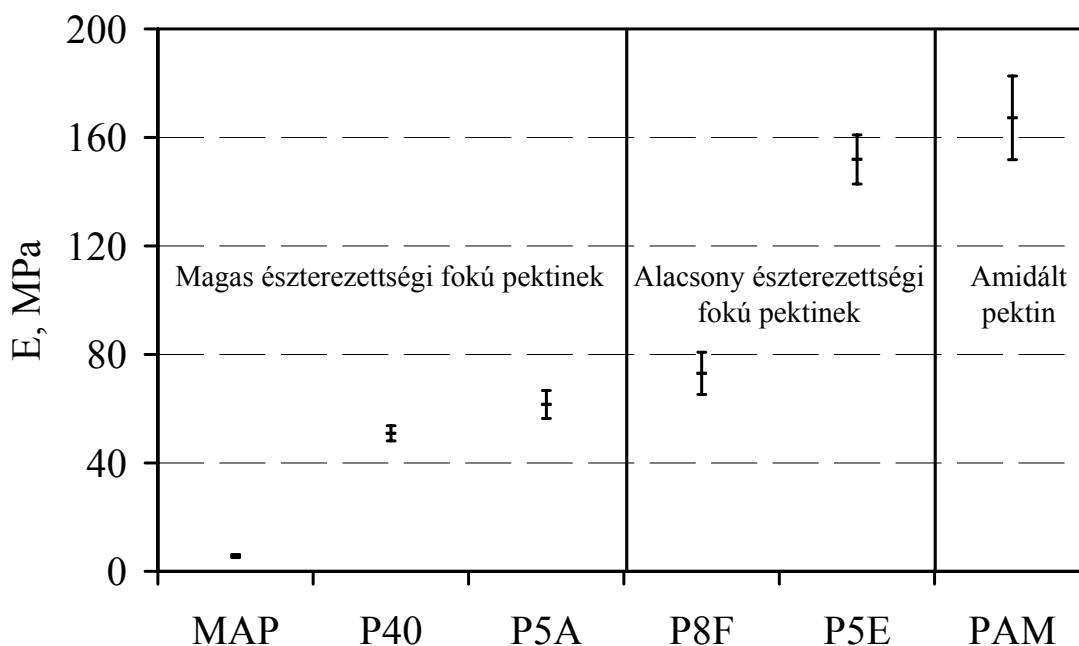
## **5.4. *A pektinek reológiai paraméterei***

### **5.4.1. Általános reológiai paraméterek**

Ebben a fejezetben a rugalmassági modulust (terhelési szakasz meredeksége), a relaxációs szakasz meghatározott pontjához tartozó feszültségcsökkenés mértékét, és az energia abszorpció tényezőt mutatom be.

#### **1. Rugalmassági modulus**

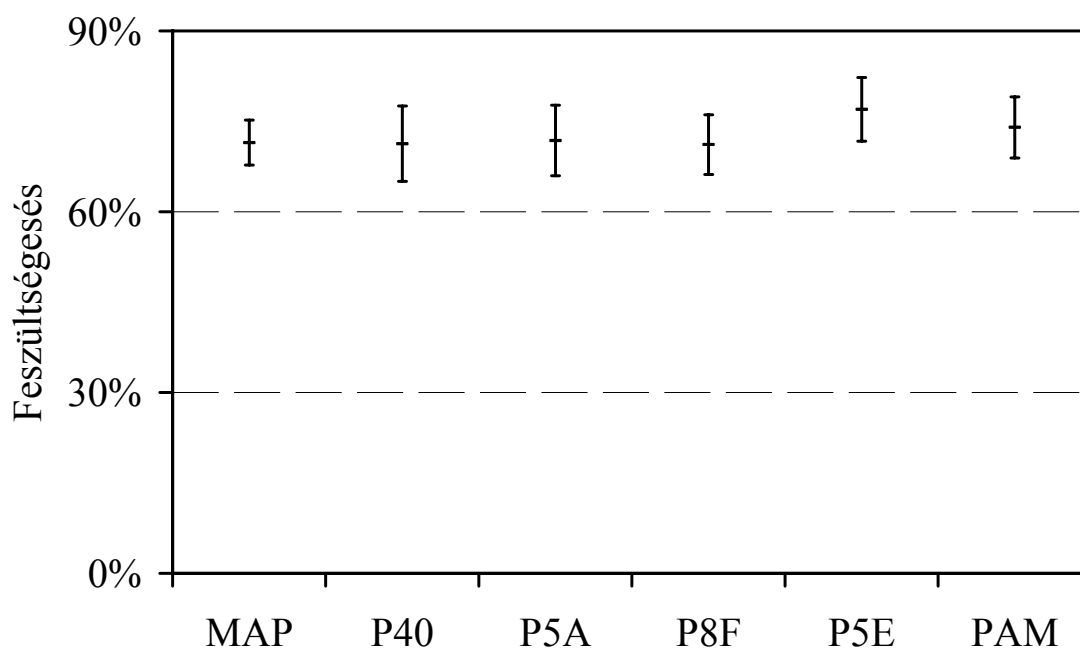
Ha feltételezzük, hogy a terhelési szakasz, a feszültség-deformáció reogram terhelési szakasza, egy nullából induló egyenes, akkor a terhelési szakasz végéhez tartozó feszültség és relatív-deformáció hányadosa a rugalmassági modulus. A kapott eredmények szerint az amidált pektin bizonyult a legrugalmasabbnak. Ezen kívül, az alacsony észterezettségi fokú pektinek rugalmasabbnak látszanak, mint a magasabb észterezettségi fokúak. A pektin típusok elkülönülése viszont nem egyértelmű (5.19. ábra)



5.19. ábra A terhelési feszültség és a hozzátartozó relatív deformáció hányadosaként kapott rugalmassági modulus kontrol filmek esetén

## 2. A relaxációs szakasz meghatározott pontjához tartozó feszültség csökkenés

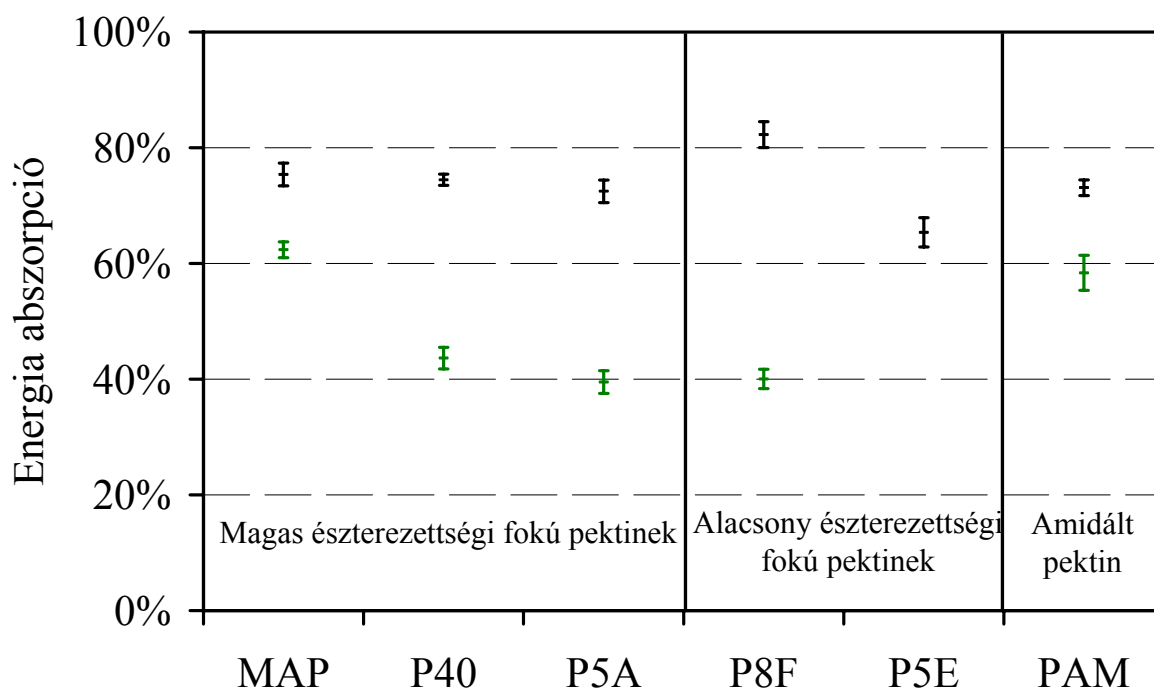
A relaxációs szakasz modellek nélküli elemzésére alaphelyzetként a feszültségcsökkenésből eredő relaxációs idő szolgálna, vagyis az alkalmazott terhelési feszültség 2/3-ához tartozó időt kellene meghatározni. A pektinek viszkoelasztikus tulajdonságaiknak megfelelően nem mutatnak ideális relaxációs görbét, ezért ez a módszer nehézkes, hiszen a reogram végén kialakuló közel vízszintes szakaszok magassága ennél nagyobb. A mérési idő növelése a kiszáradás veszélyét vonta volna maga után, tehát meg kellett elégednem egy viszonylag rövid relaxációs szakasszal. Ezért a terhelési idő kétszereséhez szükséges feszültségcsökkenést határoztam meg. Ez a pektintípustól és kezelésektől függetlenül 72-77%-nak bizonyult (5.20. ábra). Ez a magas érték a Maxwell modell szerinti értékelésnél is hibákat okoz (ld. előbb).



5.20. ábra A terhelési idő kétszereséhez tartozó feszültségésés

### 3. Energia abszorpciós tényező

Az abszorbeált energiának ideális, elasztikus test esetében 0-nak kellene lennie, vagyis a kisebb érték azt jelenti, hogy a minta elasztikusabb. Ennek megfelelően a száraz filmek esetében az értékek lényegesen kisebbek, mint a hidratáltaknál. (5.21. ábra)



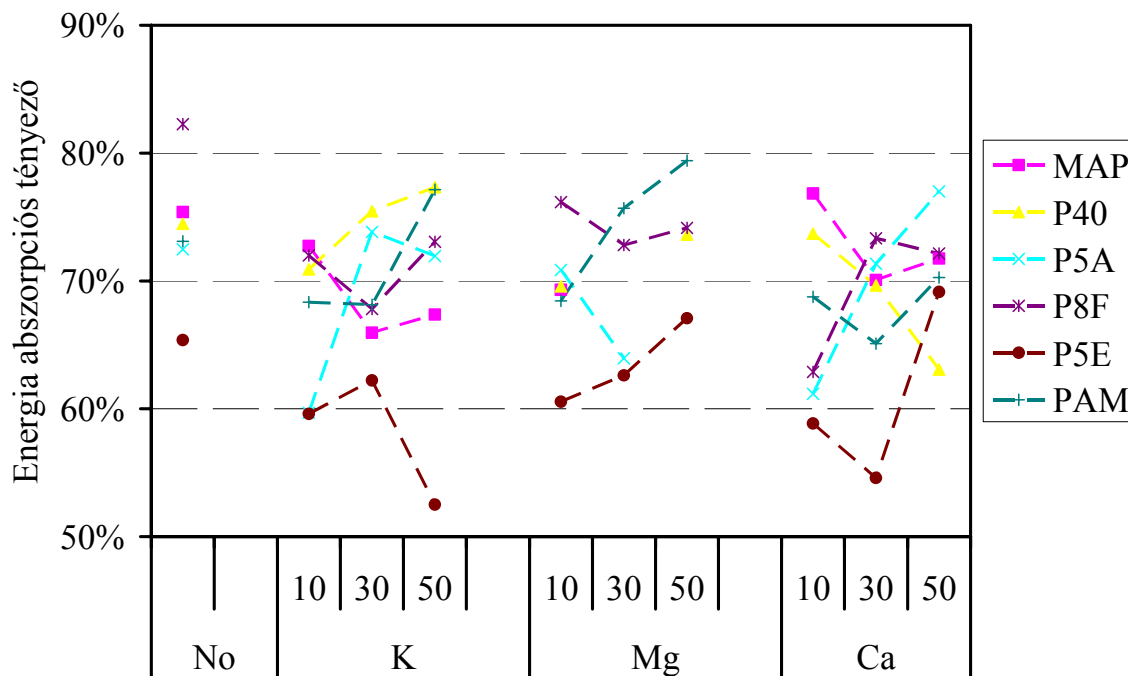
5.21 ábra A hidratálás hatása az energia abszorpciós tényezőre (hidratált, **száraz**)

Az adatok elemzéséből látszik, hogy a száraz és hidratált filmek elkülönülése majdnem teljesen egyértelmű, csak a P5E jelű pektin hidratált adatai nagyon közeliek a szárazakéhoz. A száraz filmek esetében a P40 és a P5A egy csoportba sorolható (ezek magas észterezettségi fokú pektinek), de a P8F (alacsony észterezettségi fokú) pektin is itt található. Ennek az a legvalószínűbb oka, hogy az a legszárazabb. A hidratálás utáni állapotot vizsgálva a P40, a P5A és az almapektin (MAP) egyértelműen ugyanabba a csoportba sorolható (magas észterezettségi fokú pektinek), de az amidált pektin besorolása is ideesik, valószínűleg az alacsonyabb nedvességtartalma miatt. A P8F pektin kiugróan magas abszorpciója valószínűleg erősen blokkos töltéeloszlásának köszönhető.

Az ionok közül a Ca az alma és a P40-es pektinnél egyértelműen csökkentette az energia abszorpciót, de ez a csökkenés a P40-nél koncentrációfüggőnek bizonyult, az almapektinnél viszont az ionkoncentráció  $30 \text{ mol/m}^3$ -ról  $50 \text{ mol/m}^3$ -re emelésekor már nem csökkent az abszorpció. A P5E, P5A, PAM, P8F pektin esetében nagyobb ion koncentráció esetén az abszorpció nő. A Mg csökkentő hatása az alma pektin és az LM pektinek (P5E, P8F) esetében jelentkezett erősebben, a többi pektinnél csak alacsonyabb koncentráció esetén. A K-ionoknak inkább energia abszorpció növelő hatása van, kivéve a P8F pektint. A nagyobb ion koncentrációk esetén, sok helyen tapasztalható az abszorpció növekedése. Ez valószínű, hogy a plasztikusság növekedését jelenti. Látható az is, hogy a P40 és P5A (HM) pektinek esetén az ionok hatása lényegesen kisebb, mint a P5E és P8F pektinekénél. Hasonlóan gyenge az alma- és az amidált pektinre kifejtett hatása. Sajnos az adatok hiányosak az alma a P40 és a P5A pektin esetében (2. sz. melléklet). Az iononkénti hatást vizsgálva (5.22. ábra) azt látjuk, hogy a K-ionok hatása sokkal gyengébb, mint a Ca- és a Mg-ionoké. A legerősebb energia abszorpció csökkenés a Mg-ionok hatására következett be, a P5E és a P8F pektinek esetében, bár az utóbbinál nagyobb ion koncentráció esetén az energia abszorpció növekedett. A P5E pektin a Ca-ionok hatására is jelentős energia abszorpciócsökkenést mutat, de magasabb koncentrációknál az abszorpció újra növekszik. Koncentrációfüggő csökkenést Ca-ionok esetében a P40-es pektinnél látunk, de ugyanerre a pektinre a Mg enyhe koncentrációfüggő emelkedést mutat. A K-ionoknál csak az amidált pektin mutat enyhe koncentrációfüggő növekedést.

A  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok hatását bemutató ábra alapján az energia abszorpció alkalmas lehet pektin típus meghatározásra, mert a különböző pektinek egymástól lényegesen eltérő függvényeket mutatnak. Pl. a P5E pektinre nézve  $30 \text{ mol/m}^3$  ion koncentrációnál minimumot találunk. Az 5 A pektin  $10 \text{ mol/m}^3$ -nél minimumot mutat, utána koncentrációfüggően emelkedik. A P8F pektinnek szintén minimuma van  $10 \text{ mol/m}^3$ -nél, de  $30 \text{ mol/m}^3$ -nél

maximumot mutat. Mindezek alapján kikísérletezés után ez a kezelés alkalmas lehet pektin típus meghatározására. Az ionok által mutatott különbségek alapján valószínű, hogy megfordítva is használhatjuk az energia abszorpciót, fémionok (pl. nehézfémek) felhalmozódásának kimutatására. Természetesen előzetes, ion specifikus vizsgálatok után.



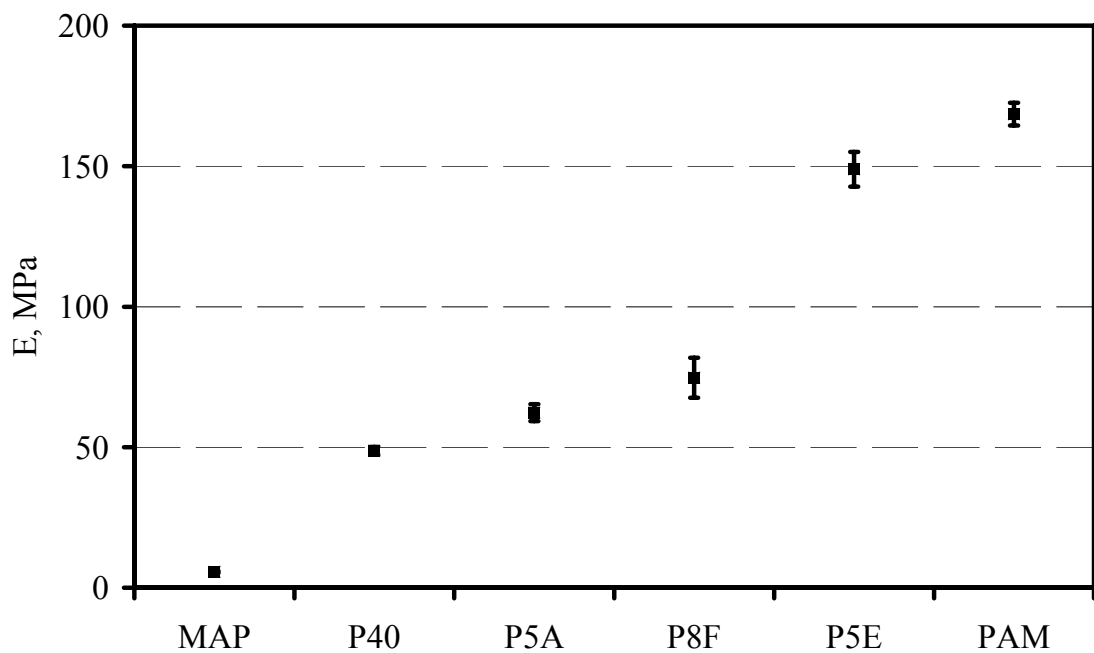
5.22. ábra Az ionok hatása az energia abszorpciós tényezőre (bővebben ld. 2. sz. melléklet)

Összességében az energia abszorpció is kifejezi a pektinek elasztikusságát vagy plasztikusságát, és mutatja az ionos környezet befolyását is. Valószínű, hogy a visszaterhelési szakasznál más jellemzők is használhatóak lennének még, pl. a maradandó deformáció.

#### 5.4.2. A Maxwell modell paraméterei

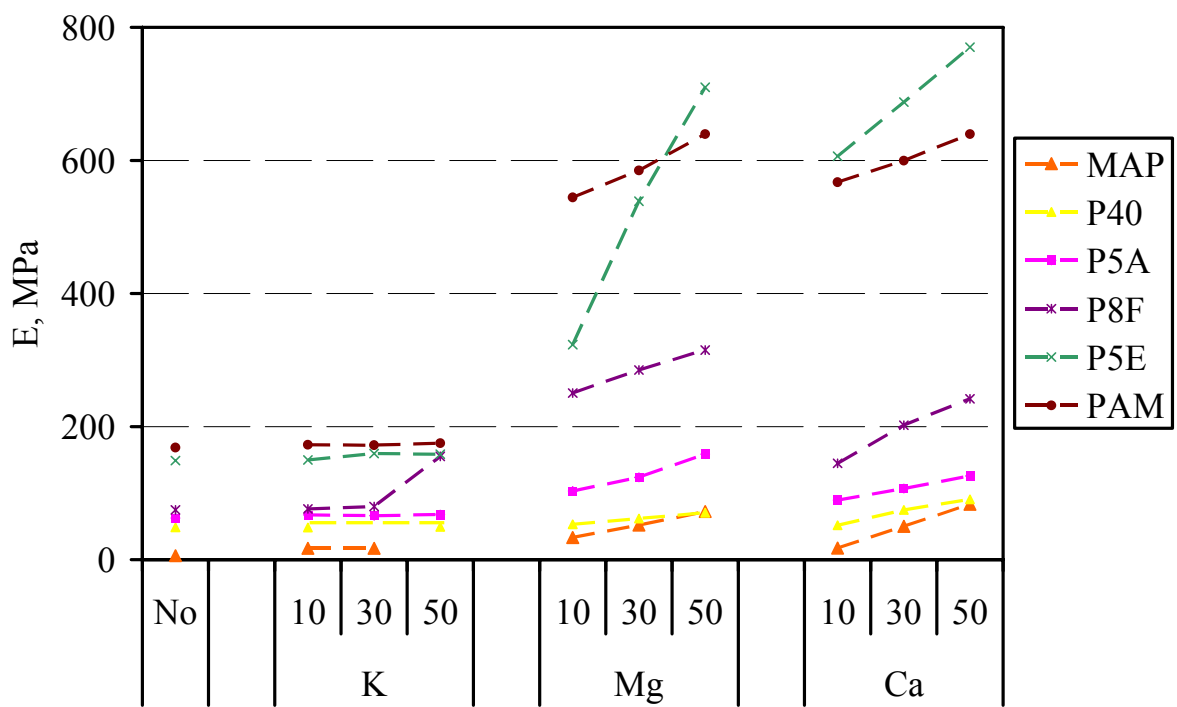
##### 1. A rugalmassági modulus (Tensile modulus)

A modulus értékei az 5.23-as ábrán láthatóak a kontrol filmekre. Az ábra azt mutatja, hogy a random töltés eloszlású pektinek (P40, P5A) lényegesen kevésbé rugalmasak, mint a blokk (P8F és P5E) illetve az amidált pektinek. Ez valószínűleg azért van így, mert ezeknél a kialakuló H-kötések nem vagy kevésbé csoportosulnak össze. Az amidált pektinek (PAM) kiugróan magas értéke valószínű, hogy a nagyon alacsony duzzadási értékek következménye. A kémiai magyarázat az, hogy az amidált láncszakaszokon is kialakulnak H-kötések (ld. 2.19 ábra). Az almapektin nagyon alacsony értékei valószínű, hogy abból adódnak, hogy általában az alma pektinek töltéseloszlása egyenletesnek mondható ([www.herbstreih-fox.de](http://www.herbstreih-fox.de)), így a magas észterezettségi fok következtében ritkán vannak H-kötés kialakulására alkalmas helyek.



5.23. ábra A rugalmassági modulus értékei, a kontrol filmekre

Az 5.24.-es ábra az ionok hatását mutatja. Jól látható, hogy az egy vegyértékű K-ionok hatása a rugalmassági modulusra sokkal kisebb, mint a két vegyértékű Mg- és Ca- ionoké, amelyek jelentősen növelik a modulus értékét. A modulus növekedése minden esetben koncentrációfüggő volt.



5.24. ábra A rugalmassági modulus értékei (bővebben ld. 3. sz. melléklet)



Az 5.24-es ábra (3. sz. melléklet) szerint a Ca- és Mg-ionok hatása vagy telítési, vagy közel lineáris tendenciát mutatott. Az amidált pektin (PAM) esetében a Ca- és a Mg-ionok hatása szinte azonos volt. A P40-es és a P5E pektineknél a Ca, míg a P8F és a P5A pektineknél a Mg-ionok hatása volt nagyobb. A HM pektinek (P40 és P5A) esetében a Ca- és Mg-ionok modulus növelő hatása lényegesen kisebb (két- háromszoros), mint az LM (P5E és a P8F) pektinek esetén (négy- ötszörös). Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy az LM pektineknél több a szabad ionos rész, mint a HM pektinek esetében. A Ca- és a Mg-ion az amidált és a P5E (LM) pektinre volt a legjelentősebb modulus növelő hatással. A Mg-ionok modulus növelő hatása a P5E pektinre közel lineáris tendenciát mutatott. A többi esetben a növekedés, telítési tendenciájú volt. A Mg-ionoknak még a P8F (LM) pektinre is jelentős modulus növelő hatásuk volt. A hatás itt is telítődési tendenciájú. A K-ionoknak csak a P8F (LM) és az almapektin esetén volt modulus növelő hatása. A P8F pektin esetén a hatás csak nagyobb koncentrációknál jelentkezett. Az alma pektinnél a hatás, telítődési tendenciát mutatott. A K modulus növelő hatása valószínűleg ion kondenzációval magyarázható. Ilyenkor az egyes negatív töltésű láncszakaszok semlegesítődnek, és így közelebb kerülhetnek egymáshoz, vagyis ugyanakkora térfogatban több pektinlánc helyezkedhet el. A P8F pektin, észterezettségi foka és blokk töltéseloszlása alapján hajlamos lehet az ion kondenzációra, az almapektinnél pedig valószínű, hogy a töltéseloszlása közelebb áll a blokkhoz, és így az is hajlamosabb az ion kondenzációra. Az ionok hatása a P40-es (HM) pektin esetén volt a legelenyészőbb és a P5A (HM) pektin esetén is alig figyelhető meg változás. Ez azzal magyarázható, hogy a HM pektinek esetében sokkal kisebb a negatív töltéssel rendelkező láncszakaszok aránya, így kevesebb ionos kötés tud létrejönni.

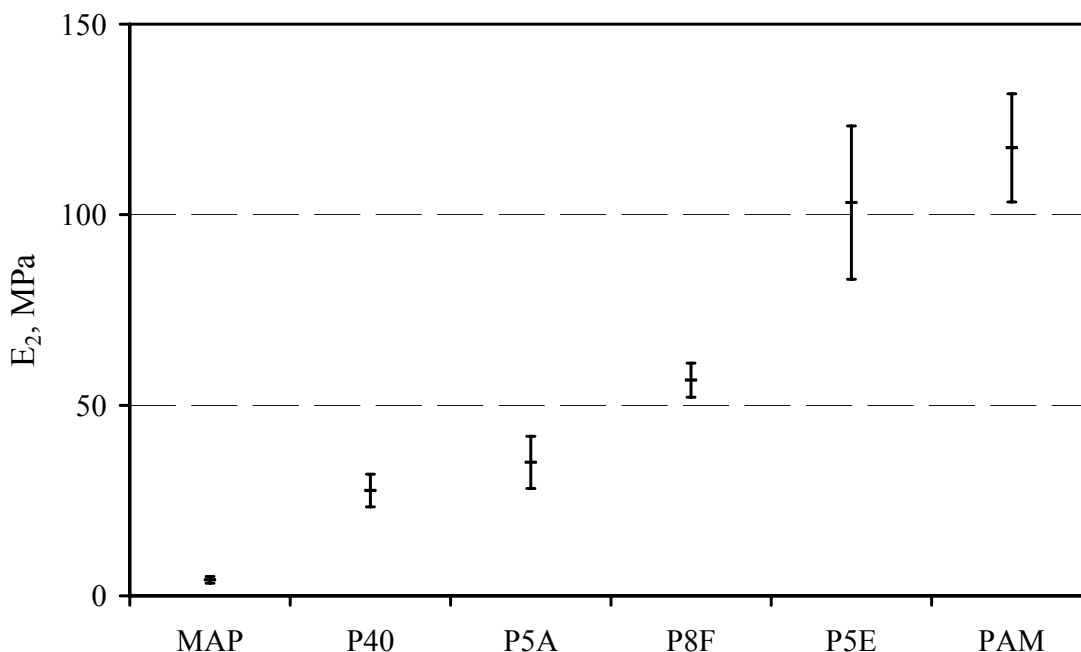
## 2. Relaxációs idő

A Maxwell modell exponenciális függvénnyel közelíti a relaxációs szakaszt. Ennek egyik paramétereként meghatározható a relaxációs idő, ami a kiinduló feszültség  $2/3$ -ának eléréséhez szükséges időt jelenti. Számításaim szerint ez minden esetben 30 s-nél nagyobb, tehát méréseimből nem ellenőrizhető. A reogramjaim alapján kapott Deborah számok majd minden esetben 1-nél nagyobbak. A túl nagy Deborah szám miatt, az irodalom javaslatára (Ferry 1980) a Maxwell modell szerinti értékelést nem elemzem.

### 5.4.3. A háromelemes Zener reológiai modell paraméterei

#### 1. A terhelési szakaszból számítható késleltetett rugalmassági modulus ( $E_2$ )

A kontroll filmekre az  $E_2$  rugalmassági modulus nagyon hasonló képet mutatott, mint a rugalmassági modulus. (5.25. ábra)



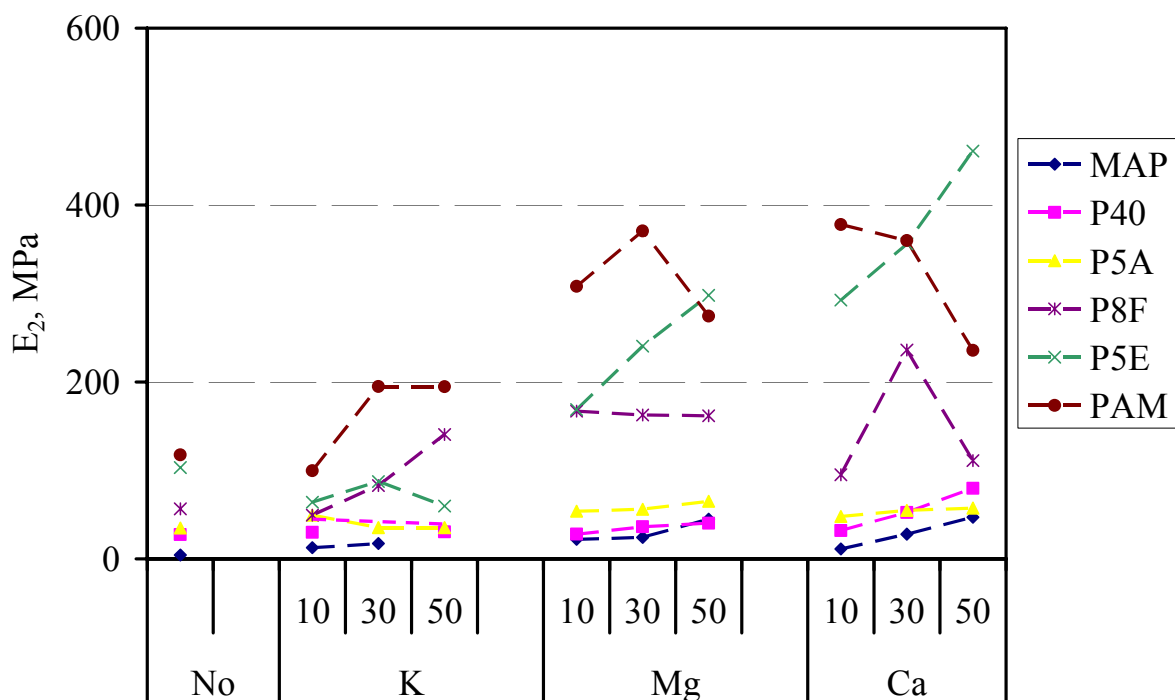
5.25. ábra Az  $E_2$  rugalmassági modulus kontroll filmekre

Az  $E_2$  változó értékeit az ionkoncentráció, és az ionok kémiai minősége egyaránt befolyásolja. Az 5.26-os ábrából látszik, hogy a Ca-ionok hatása lényegesen erősebb a Mg-ionokénál, míg a K-ionoknak szinte nincs hatása a változó értékeire. Részletesebben elemezve az ábrát, az amidált pektin esetében magas Ca koncentráció, és a Mg koncentráció növelése a modulus csökkenését okozza, amit valószínűleg pektinhálózat szétesése okoz. Egyes pektinek (P8F és amidált pektin) esetén a K-ionok csekély mértékű modulus növekedést okozhatnak, ami ion kondenzációval magyarázható. Az ion kondenzáció láncszakaszok semlegesítését jelenti, aminek térszerkezeti következményei lehetnek a pektinhálózatra nézve. Az amidált pektinnél (PAM) a Ca- és a Mg-ionok nagyobb koncentrációjú alkalmazása esetén, az  $E_2$  modulus értéke visszaesik. Ez valószínűleg hálózat szétesést („network collapse”) jelent. Ugyanezt látjuk a P8F pektin esetén is, a Ca-ionok hatására.

Az almapektinnél, mint a többi HM pektinnél (P40 és P5A) is, a modulus enyhe, csaknem lineáris növekedése látható a Ca hatására. A Mg-ionok általában telítési függvényt, vagy a Ca-énál lényegesen enyhébb emelkedést mutatnak. A K-ionok az amidált, az alma és a P8F pektinek esetén ion kondenzációra utalnak, a modulus kismértékű növelésével. A HM

pektinekre (P40, P5A) a K hatása elenyésző, a P5E pektin esetén pedig a modulus enyhe csökkenését tapasztaltam (4. sz. melléklet).

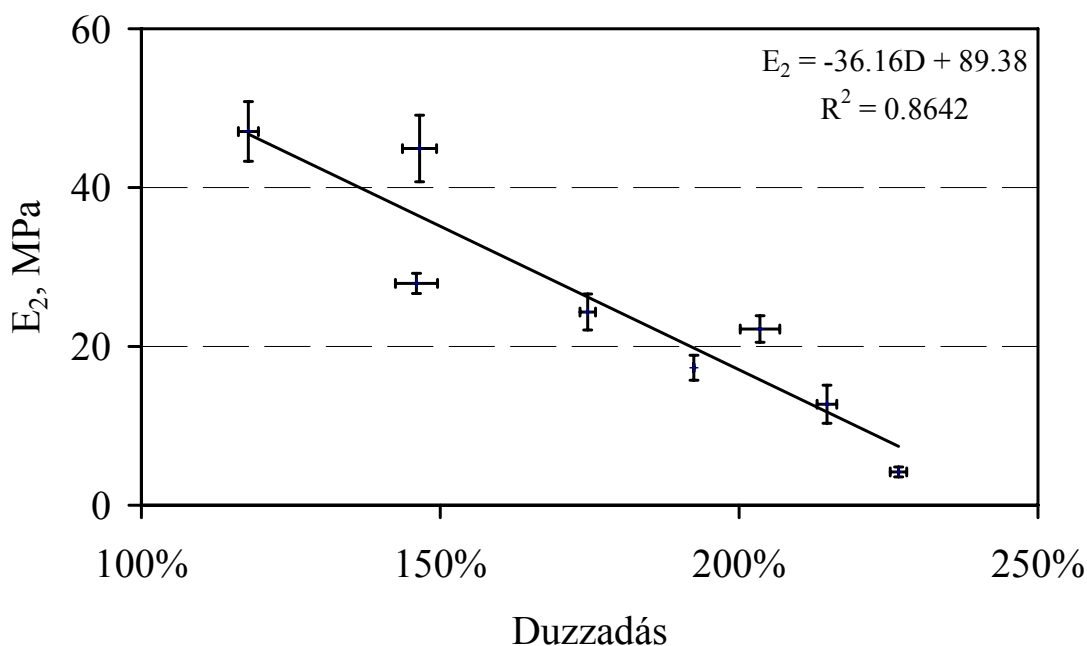
Az ionok hatását vizsgálva látszik, hogy a P5A, P40 (HM pektinek) és az almapektin (MAP) esetén a Ca- és a Mg-ionok modulusra gyakorolt hatása elenyésző. A modulus legnagyobb változása az amidált pektinnél tapasztalható, mindhárom ionra nézve. Itt a Ca- és a Mg-ionok esetében, mint már említettem, a pektinhálózat szétesésére utaló modulus csökkenés tapasztalható. Az ionok hatása a P8F pektinre is jelentős. A Ca-ionok itt is hálózat szétesést okoznak, míg a Mg egy jelentős, de koncentráció független emelkedést mutat. A K pedig ion kondenzációt, mint ahogy azt már az előbb is láttuk (4. sz. melléklet).



5.26. ábra A hidratáló oldat ionjainak hatása az  $E_2$ -modulusra (bővebben ld. 4. sz. melléklet)

Az ionok koncentrációjának, és minőségének függvényében a duzzadás változik (5.27. ábra), ami maga után vonja az  $E_2$  hasonló változását.

Ha az  $E_2$ -t a duzzadás függvényében vizsgálom, egy lineáris függvénnyel jól közelíthető, csökkenő tendenciát kapok (5.27. ábra). Ez valójában azt jelzi, hogy az  $E_2$  a pektin koncentrációval egyenesen arányos.

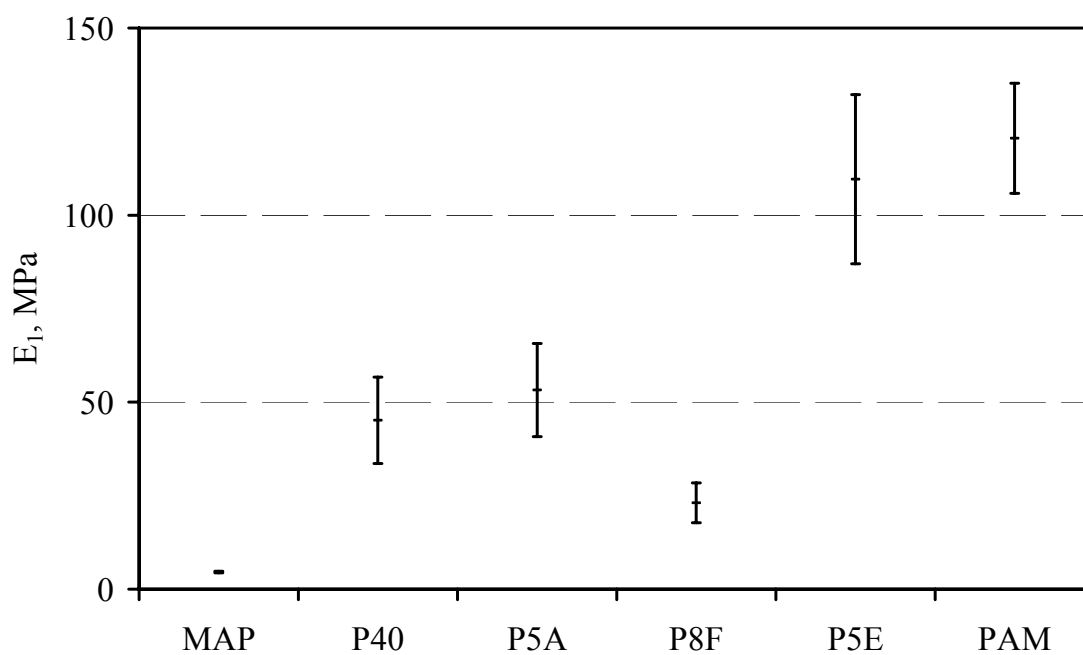


5.27. ábra A duzzadás hatása az  $E_2$  modulusra

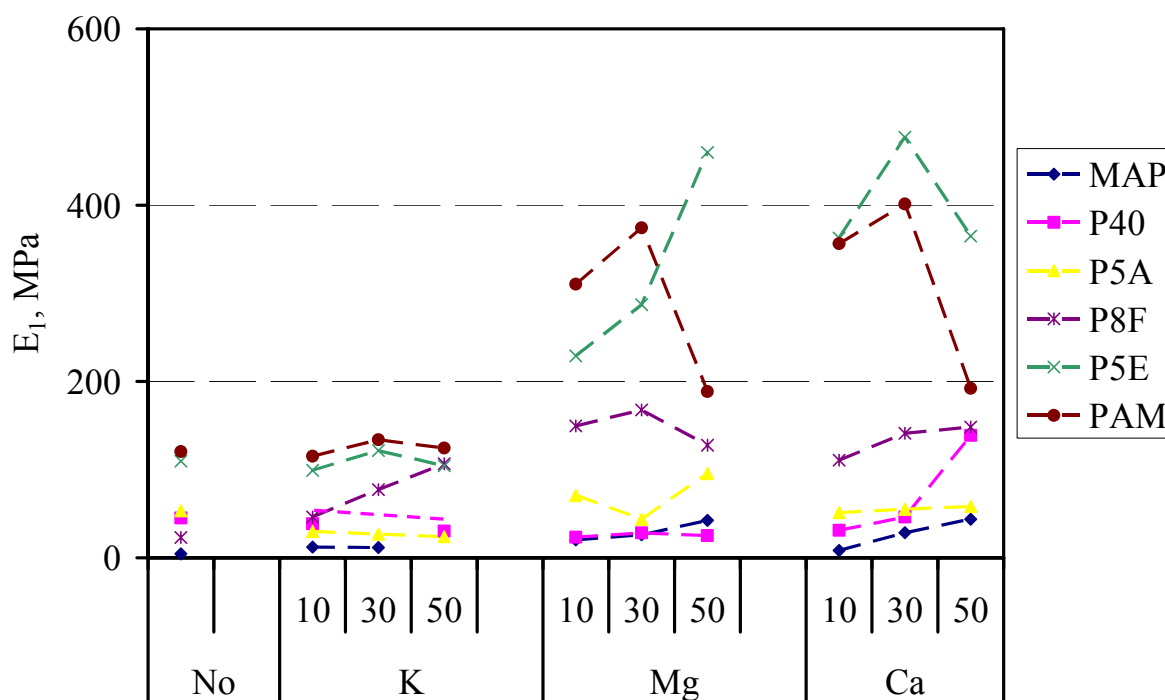
A látott hatásokat összefoglalva a Zener modellből számítható  $E_2$  rugalmassági modulus lényegesen többet árul el az anyag reológiai viselkedéséről, rugalmasságáról, mint a Maxwell modellből meghatározható  $E$  rugalmassági modulus. Az  $E_2$  rugalmassági modulus anyagszerkezeti változások érzékelésére is alkalmas, mert a terhelési szakaszban a rugalmas és viszkózus-rugalmas elemek jelenlétét mutatja. Így valószínűsíthető, hogy a modellben szereplő viszkózus elem is rendelkezik rugalmassággal a terhelés alatt. Ez a terhelési szakasz torzulásaként jelentkezik, vagyis ez így egyenessel nem közelíthető. A Zener modell ennek megfelelően exponenciális tagot is tartalmaz. A terhelési szakasz paramétereinek számítása a relaxációs szakasz paramétereinek ismeretét igényli.

## 2. A relaxációs szakaszból számítható egyidejű rugalmassági modulus ( $E_1$ ):

Az  $E_1$  rugalmassági modulus értékei hasonló képet mutatnak a kontroll mintákra, mint az  $E$  és az  $E_2$  értékei, de a P8F típusú LM blokk pektin értékei lényegesen alacsonyabbak (5.28. ábra). Ez lehet a magyarázata annak, hogy a Mg- és Ca- ionoknak alig van hatása erre a pektinre. Az amidált pektin itt is mutatja a hálózat szétesésre utaló csökkenést, de magas Ca koncentráció esetén a P5E jelű LM blokk pektin is hasonló jelenséget mutat. (5.29. ábra).



5.28. ábra Az  $E_1$  rugalmassági modulus értékei kontroll filmek esetén

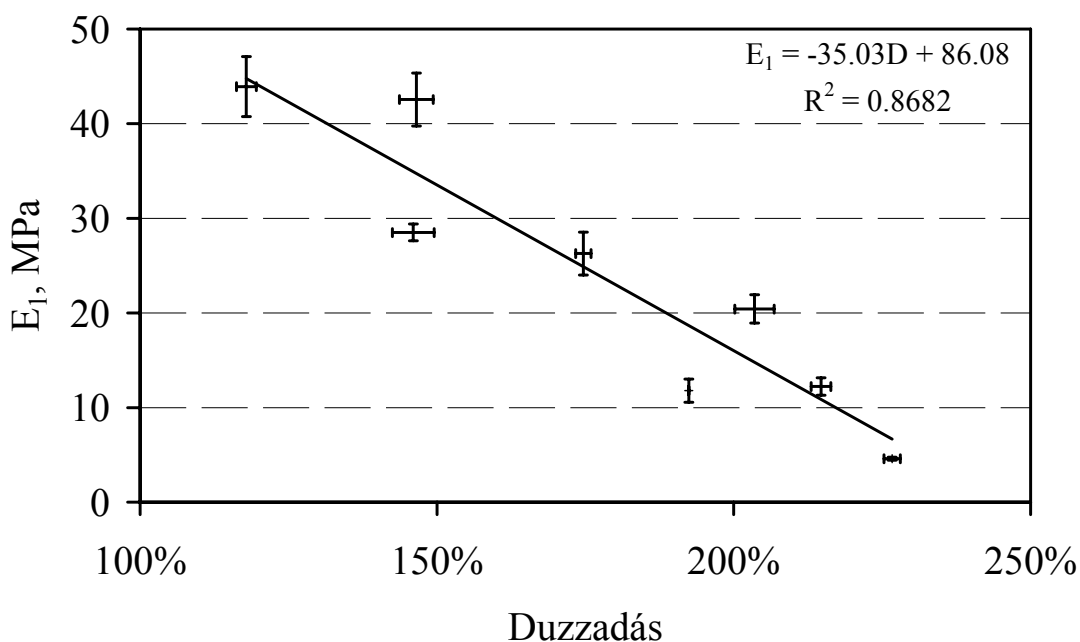


5.29. ábra A hidratáló oldat ionjainak hatása az  $E_1$  modulusra (bővebben ld. 5. sz. melléklet)

Az ionok hatását nézve (5.29. ábra és 5. sz. melléklet) látható az alma- és a P8F pektineknél a K által okozott ion kondenzáció. Az alma és a P40 pektinnél a Ca-ionok görbéi azt mutatják, hogy kell egy minimum koncentráció, a modulus növekedéséhez. A P5A pektin esetében pedig semmilyen hatása nincs a Ca-nak a modulusra. Az amidált pektin esetében itt is nagyon hasonló a Ca és a Mg hatása, mind a két ion hálózat szétesésre utaló modulus csökkenés jeleit mutatja nagyobb koncentrációk esetén. A HM pektinek (P40, P5A) esetén

a Mg hatása nem egyértelmű, esetenként még csökken is a modulus, míg az LM pektineknél jelentős növekedés tapasztalható. A P8F pektin is csak magas koncentráció esetén mutat hálózat szétesésre utaló modulus csökkenést. Látszik az is, hogy a Ca- és a Mg-ionok HM pektinekre (P40 és P5A) gyakorolt hatása elenyésző. Az 5. sz. mellékletben lévő ábrákon látható, hogy a K-ionoknak csak a P8F pektinre volt jelentősebb modulus növelő hatásuk. Az  $E_1$   $E_2$  modulusok által mutatott hatások talán a P8F pektin esetében térnek el a legjobban egymástól. Ennek valószínű oka az, hogy ez a pektin mutatja a legerősebb blokk eloszlást, így ennél a pektinnél csoportosulnak leginkább a töltéssel, illetve az észter kötéssel rendelkező láncszakaszok. Valószínű, hogy ez az oka annak, hogy a Ca- és Mg-ionok  $E_2$  modulus koncentráció függetlenül növelik.

Az  $E_1$  modulus értékei szintén koncentrációfüggést mutatnak, mint ahogyan azt az  $E_2$ -modulusnál is bemutattam. (5.30. ábra)



5.30. ábra A duzzadás hatása az  $E_1$  modulusra

Összességében tehát elmondható, hogy az  $E_1$ ,  $E_2$  modulus csak együtt képes jellemezni a pektinfilmek rugalmasságát, de így lényegesen több információt mutatnak az adott pektinre vonatkozóan, mint a Maxwell modellből származó  $E$  rugalmassági modulus. Utalnak az ion kondenzációra és a hálózatszétesésre való hajlam jelenlétére, a rugalmassági modulusnál erősebben tükrözik a töltéeloszlásból adódó különbségeket. Mindez azt is jelenti, hogy a relaxációs szakasz ismerete mindenképpen szükséges a pektinek rugalmasságának leírásához, mert fontos többlet információkat hordoz.

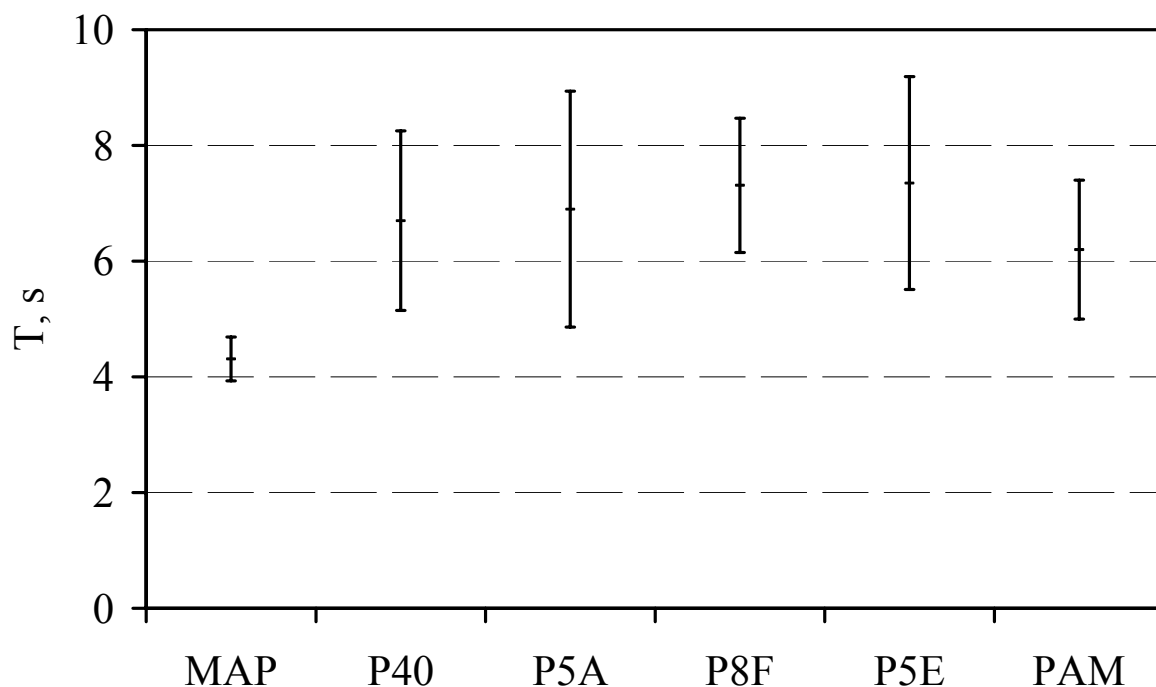
### 3. A relaxációs idő

A relaxációs idő zérus abszolút elasztikus test esetén, végtelen abszolút plasztikus test esetén. Vagyis az elasztikus testnél azonnal kialakul a relaxációs feszültség, míg plasztikus testnél sohasem. A Maxwell modell esetén a relaxációs idő során kialakuló feszültséget a kiinduló érték  $2/3$ -aként lehet megadni, mert ideális plasztikusságot feltételezünk. A Zener modellnél ez a paraméter nem csak a kiinduló feszültségérték függvénye. Méréseim nagy részénél a Maxwell modell szerint számítható relaxációs idő lényegesen több mint 30 s. Így ezek Deborah száma nagyobb, mint egy. A Zener modell esetében az összes relaxációs idő kisebb, mint 30 s, így itt a Deborah szám egynél kisebb.

A Zener modellhez illesztett  $\beta$  tényező eredményeként lehetővé válik, hogy ne relaxációs időt, hanem a relaxációs idő spektrumának átlagát számítsuk ki. (Pik-Yin Lai, 1995) Valószínűleg ez okozza a Maxwell és a Zener modell szerinti eltérő relaxációs időket.

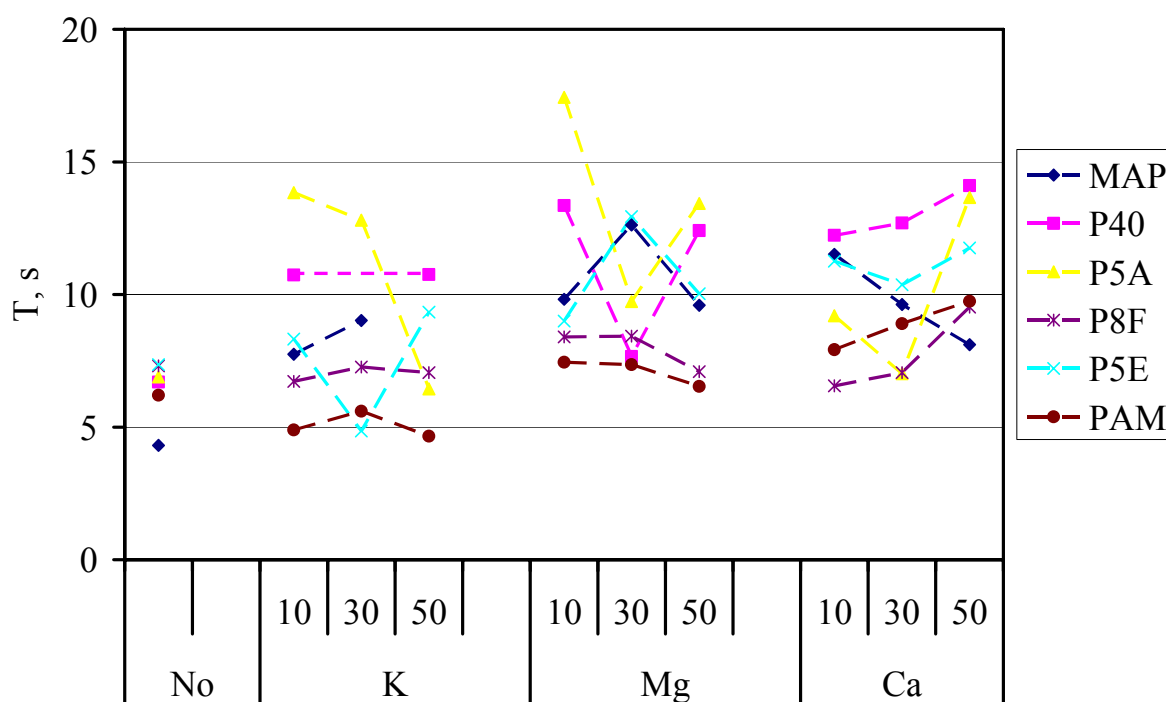
A Zener modell szerint számított relaxációs idő, a görbesereg legelején álló görbékétől eltekintve, terhelés független, viszonylag konstans értéket jelent. A továbbiakban csak ezek elemzését mutatom be.

Ha pektin típusonként vizsgáljuk a relaxációs időt, láthatjuk hogy az amidált pektiné a rövidebb, mint az LM és HM pektineké. Ez utóbbiak között szinte semmi különbség nincs. Az almapektiné bizonyult a legrövidebbnek (5.31. ábra).



5.31. ábra A relaxációs idő alakulása pektin típusonként

Az ionos környezetet vizsgálva (5.32. ábra) látható, hogy az ionok hatása nem egyértelmű. A K csak a P5A pektin esetén csökkentette jelentősen a relaxációs időt, a többinél nem. A csökkentés itt koncentrációfüggő volt. A Mg-ionok kisebb koncentrációban csökkentették a relaxációs időt, de nagy koncentrációnál inkább növelték. A Ca-ionok az alma (MAP) pektin kivételével növelték a relaxációs időt. Az alma pektin viszont koncentrációfüggő csökkenést mutatott. Az ionok általában valamilyen mértékben növelték a relaxációs időt, vagyis a plasztikusságot. Ez a K-ionra nézve az alma- és a P40-es pektin esetén telítődési tendenciát jelent, a többinél elenyésző. A Mg az almapektin esetében először kismértékben emelte, majd nagyobb koncentrációknál csökkentette a relaxációs időt. A Ca-ionok harang görbére emlékeztetve hasonló jelenséget mutattak, vagyis kisebb koncentráció esetén növelték a plasztikusságot, de nagyobb koncentrációnál csökkentették. Az amidált pektin esetében a Mg-ionok relaxációs időt növelő hatása koncentrációfüggőnek bizonyult, míg a Ca és a K hatása elenyésző. A P40-es pektinnél a Mg- és a K-ionok koncentrációjuktól függetlenül növelték a relaxációs időt, a Ca-ionok hatása viszont nem egyértelmű. A P5E és a P8F jelű (LM) pektinek relaxációs idejére az ionos környezet szinte hatástalan volt. (6. sz. melléklet).



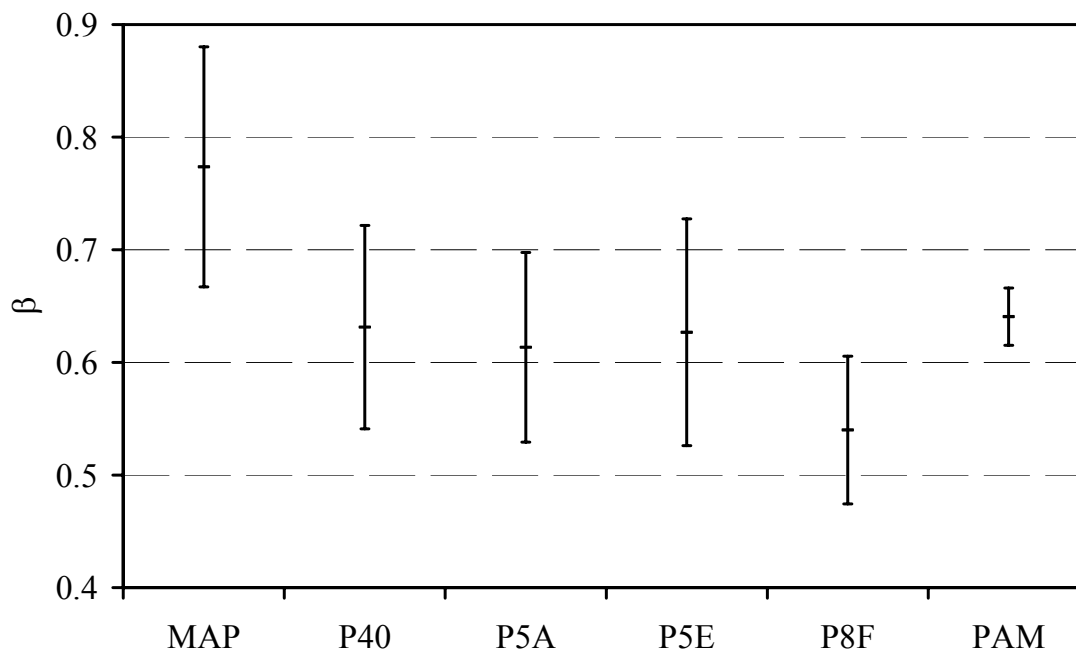
5.32. ábra Az ionos környezet hatása a relaxációs időre (bővebben ld. 6. sz. melléklet)

Összességében elmondható, hogy a Zener modellből számított átlagos relaxációs idő anyagszerkezeti jellemzőket is hordoz magában. A Maxwell modellnél feltételezett egyetlen relaxációs idő viszont csak ideális anyagoknál lenne elképzelhető.



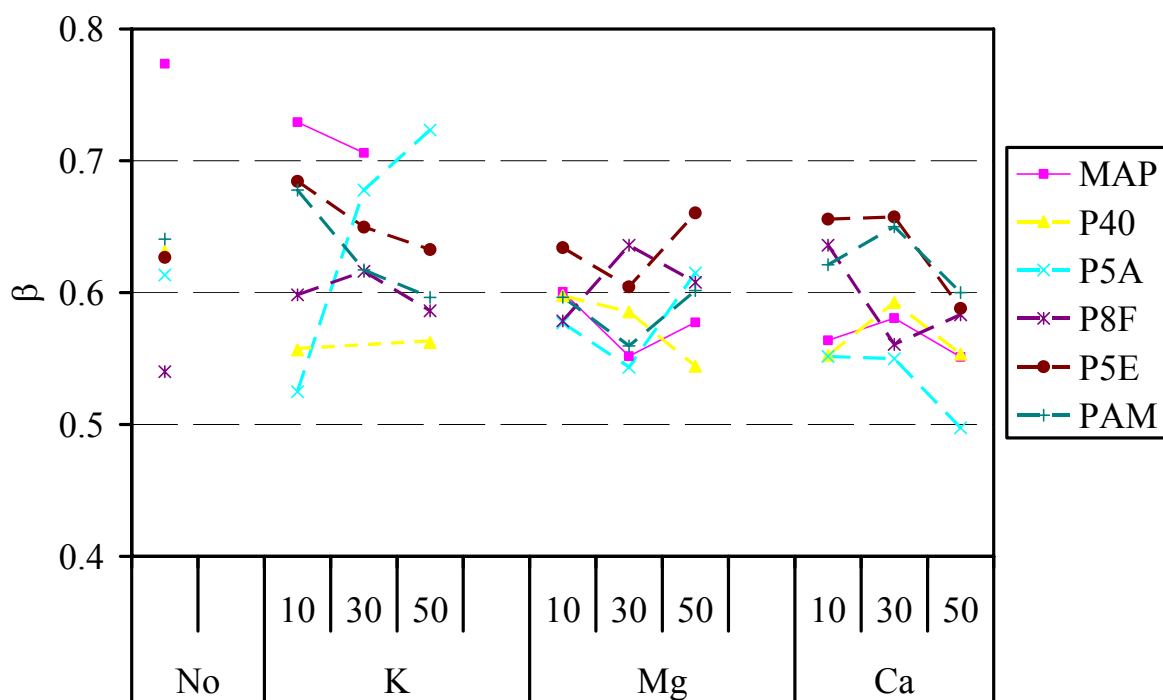
#### 4. A nem-exponenciális jellegre utaló tényező ( $\beta$ ) értékei

Mint a bevezetőben már említettem a  $\beta$  értékei viszonylag kis szórás ( $< 17\%$ ) mellett konstansnak tekinthetők, és esetenként jellemzőek a pektin típusra. (5.33. ábra) Az alma pektin szélsőségesen magas  $\beta$  értéke azt jelenti, hogy annak görbéi közelebb állhatnak a Maxwell modellhez, de nagyobb szórása bizonytalanságot eredményez. A P8F pektin  $\beta$  értéke a legalacsonyabb, vagyis itt a legszélesebb a spektrum, és ennek a pektinnek a görbéi állnak a legtávolabb a Maxwell modelltől.



5.33. ábra A  $\beta$  értékei pektin típusonként

A pektinenkénti ábra (5.34. ábra és 7 sz. melléklet) azt mutatja, hogy Mg- és a Ca-ionok csak az almapektin esetében változtatják a  $\beta$  értékét. A változás koncentráció független csökkenés, ami azt jelenti, hogy a relaxációs idő spektruma kiszélesedik vagyis, több relaxációs idő is elképzelhető (Pik-Yin Lai 1995). A többi esetben az értékek szinte változatlanok, vagyis a relaxációs időspektrum szélessége nem függ az alkalmazott ionok jelenlététől. A P5A pektin esetében a K-ionok nagyobb koncentrációnál kis értékben növelték a  $\beta$  értékét, vagyis a spektrumot szűkítették. Ez azt jelenti, hogy ezek a görbék közelebb állnak a Maxwell modellhez.



5.34. ábra A  $\beta$  értékeinek változása az ionok hatására pektin típusonként  
(bővebben ld. 7. sz. melléklet)

## 5. A „száraz” filmek tulajdonságai

A duzzadással foglalkozó fejezetben már említettem, hogy az általam számított tulajdonságok az adott oldatokkal hidratált filmekre vonatkoznak. A kísérlet sorozat során száraz filmekben is végeztünk méréseket, természetesen nagyobb mérési erőket alkalmazva, mint a hidratált filmek esetén. A modell jellemzők számítása ugyanúgy történt, mint a hidratált filmeknél.

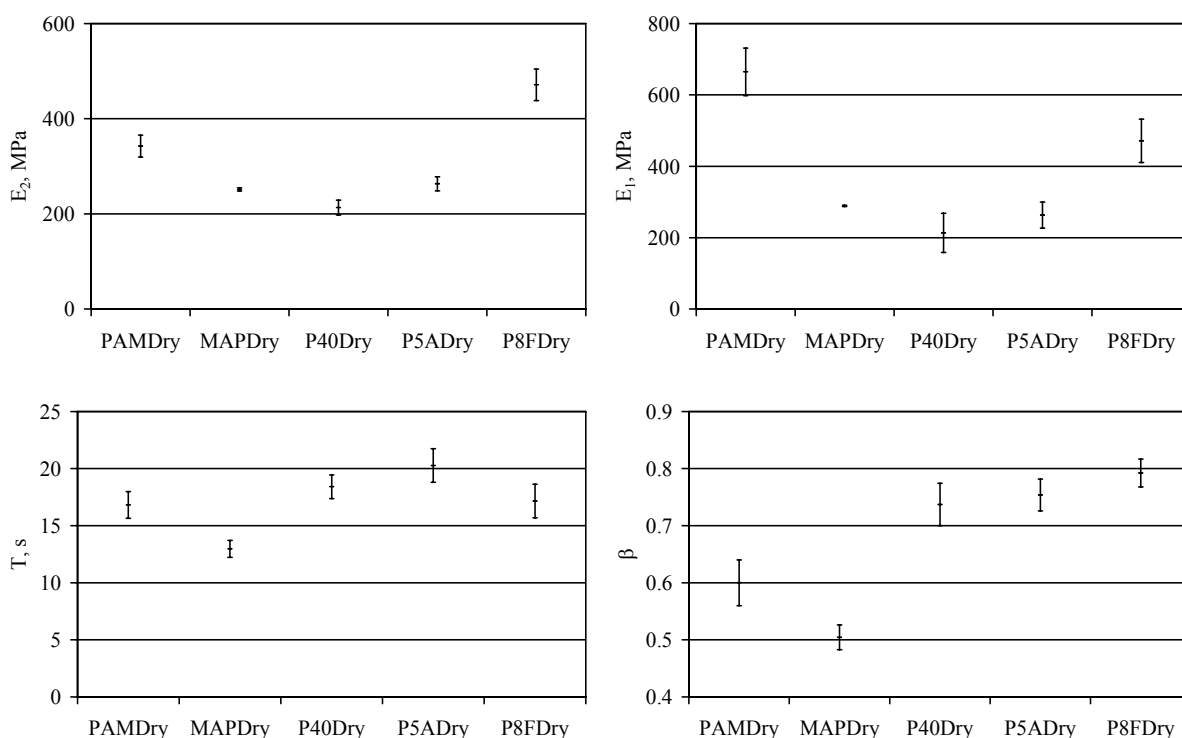
Az 5.35-ös ábrán a jellemzők értékei a pektin típus eltérésein túl jelzik a filmvastagság (keresztmetszet) eltéréseit is, ami hidratált filmek esetében lényegesen kisebb jelentőségű volt. Az 5.35-ös ábrán bemutatott valamennyi jellemző lényegesen magasabb értékeket mutat, mint a hidratált filmek esetében. A két kategória közötti kapcsolatot a duzzadás mértéke teremti meg. Példaként az  $E_1$  és  $E_2$  esetén használható elméleti átszámítási képletet mutatom be (rubber elasticity): (Horkay et al, 2000)

$$E = E_0 \left( \frac{1}{q} \right)^{1/3} \quad \text{ahol,} \quad (5.1)$$

$E$ = A hidratált film rugalmasságát jellemző érték, (rugalmassági modulus,  $E_1+E_2$  érték)

$E_0$ = A száraz, duzzadás nélküli filmre mutatott rugalmassági modulus érték

$q$ = A duzzadás (saját ábráimban  $D$ -vel jelöltem)



5.35. ábra A száraz filmek reológiai jellemzőinek alakulása pektin típusonként

A képlet hibái:

1. Az  $E \approx E_1 + E_2$  az esetek nagy részében nem igaz, bár ha az értékek eloszlását vizsgáljuk, akkor a közelítés nem olyan rossz. A jelenség logikai magyarázata a viszkózus elem rugalmasságában rejlik.
2. Csak nagyon nagy duzzadás esetén használható, a filmeknél ekkora duzzadás esetén a minta már nem mérhető, illetve nem lehet kiemelni az oldatból
3. Figyelmen kívül hagyja a molekulák közötti cross-link kötéseket
4. Figyelmen kívül hagyja az ionok által kialakított cross-link kötéseket.

Összefoglalva, a száraz és a hidratált filmek reológiai jellemzői között a pektin koncentráció alapján lehet összefüggéseket keresni, de ezek csak tapasztalati úton kereshetők meg. Pontosságuk és használhatóságuk jelentősen függ a kísérleti körülmények lehetséges standardizálásától, és a koncentrációváltoztatás (duzzasztás) körülményeitől. A kontrollált duzzasztásnál az oldat ozmotikus nyomásán kívül ionok hozzáadásával is befolyásolható a koncentráció változása, de az így létrejövő ionos kötések erőssége rendkívüli mértékben befolyásolja a reológiai jellemzőket.

## 5.5. A modellek alapján felírható reogram egyenletek

### 5.5.1. A Maxwell modell egyenletei

A Maxwell modell terhelési szakaszának egyenletében a rugalmassági modulus, relaxációs szakaszában pedig a relaxációs idő szerepel változóként (5.1. táblázat).

5.1. táblázat Az egyes pektin típusok Maxwell modell szerinti egyenletei, ionnélküli hidratáció esetén (bővebben ld. 8. sz. melléklet)

		A terhelési szakasz egyenlete:	A relaxációs szakasz egyenlete:
A modell egyenlete		$\sigma(t) = E\varepsilon$	$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/T} + f_0$
Pektin típusok		E, MPa	T, s
Magas észterezettségi fokú	Alma	5,66±0,38	45,11±4,07
	P40	48,74±1,4	32,96±3,42
	P5A	62,37±3,00	31,18±3,06
Alacsony észterezettségi fokú	P8F	74,73±7,08	28,83±2,50
	P5E	148,92±6,18	32,45±3,14
	Amidált	168,52±4,03	40,13±3,48

A bemutatott relaxációs idők jelzik, hogy a Maxwell modell közelítése bizonytalan, mert a hozzájuk tartozó terhelő feszültség általában nem ellenőrizhető. A modellek alapján számítható Deborah-szám 1-nél nagyobb.

### 5.5.2. A Zener modell egyenletei

A Zener modell terhelési szakaszának egyenletében az  $E_2$  rugalmassági modulus, relaxációs szakaszában pedig az  $E_1$  rugalmassági modulus, relaxációs idő és az exponenciálistól való eltérési tényező ( $\beta$ ) szerepel változóként (5.2. táblázat).

A táblázatban bemutatott rugalmassági tényezőkből látszik, hogy azok összege nem egyezik meg a Maxwell modellnél bemutatott rugalmassági modulusokkal, mint ahogy azt az 5.1.-es egyenlet feltételezi. A kapott relaxációs idők 30 s-nál lényegesen kisebbek, tehát a Deborah-számok 1-nél kisebbek. Így a relaxációs időhöz tartozó feszültség értéke könnyen ellenőrizhető.

5.2 táblázat Az egyes pektin típusok Zener modell szerinti egyenletei, ionnélküli hidratáció esetén (bővebben ld. 8. sz. melléklet)

		A terhelési szakasz egyenlete:	A relaxációs szakasz egyenlete:		
A modell egyenlete		$\sigma(t) = E_1 aT + TaE_2 \left(1 - e^{-t/T}\right)$	$\sigma(t) = \sigma(t_1)e^{-t/T} + E_2 \varepsilon(t_1) \left(1 - e^{-t/T}\right)^\beta$		
Pektin típusok		E <sub>1</sub> , MPa	E <sub>2</sub> , MPa	T, s	β
Magas észterezett-ségi fokú	Alma	4,60±0,22	4,19±0,88	4,31±0,38	0,7736±0,1066
	P40	45,17±11,53	27,61±4,28	6,70±1,55	0,6313±0,0903
	P5A	53,25±12,47	35,01±6,83	6,89±2,04	0,6134±0,0842
Alacsony észterezett-ségi fokú	P8F	23,11±5,34	56,58±4,47	7,31±1,16	0,5400±0,0655
	P5E	109,60±22,60	103,19±20,13	7,35±1,84	0,6267±0,1007
	PAM	120,54±14,72	117,55±14,20	6,20±1,20	0,6406±0,0254

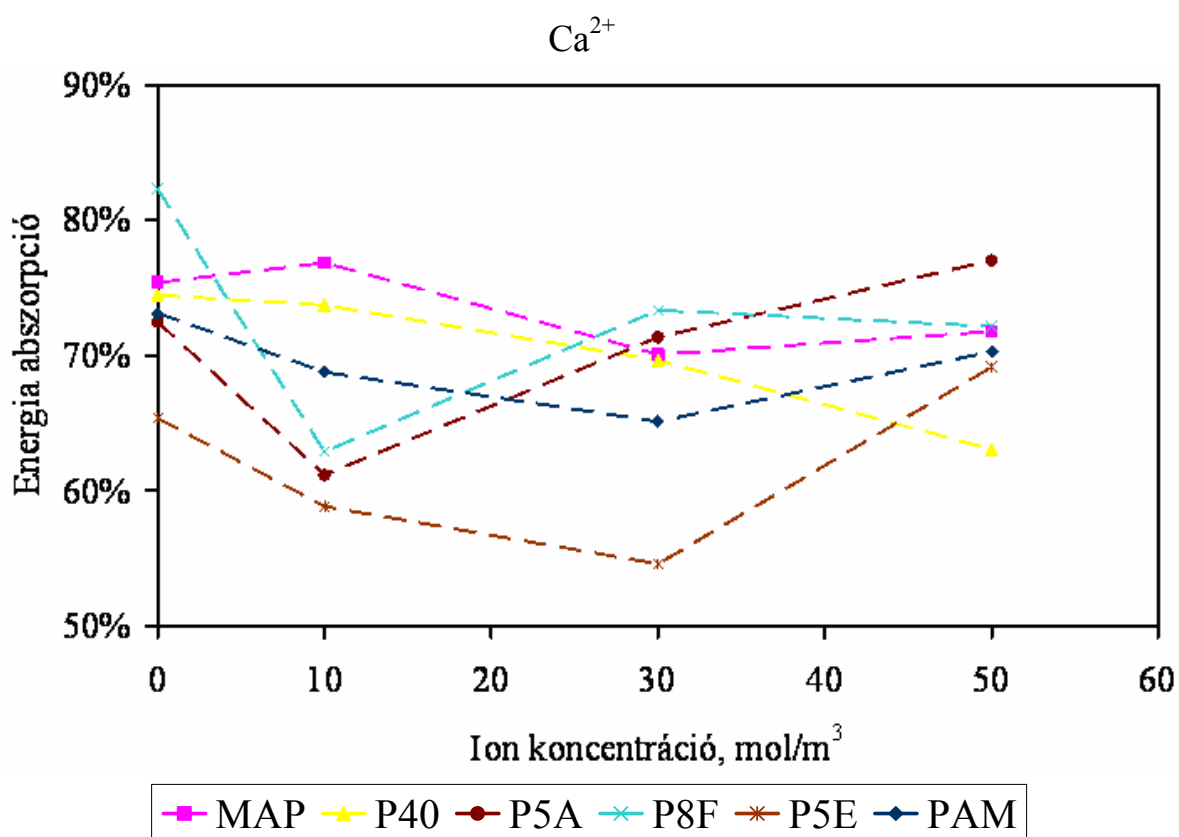
## 6. TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Olyan új reogram-szerkesztési módszert dolgoztam ki, amely alkalmas a következő reológiai paraméterek meghatározására a Zener modell alapján:
  - a terhelőerő alkalmazásával egyidejű rugalmas deformáció rugalmassági modulusa ( $E_1$ )
  - a terhelőerő alkalmazásához képest késleltetett rugalmas deformáció rugalmassági modulusa ( $E_2$ )
  - relaxációs idő ( $T$ )
  - nem-exponenciális jellegre utaló tényező ( $\beta$ )
2. A Maxwell modell alapján az ionkezelés nélküli pektinekre megállapítottam, hogy:
  - Az alma pektinre az  $E$  (rugalmassági modulus)  $=5,66\pm0,38$  MPa;  
 $T$  (relaxációs idő)  $=45,11\pm4,07$  s
  - A P40 magas észterezettségi fokú pektinre az  $E=48,74\pm1,4$  MPa;  $T=32,96\pm3,42$  s.
  - A P5A magas észterezettségi fokú pektinre az  $E=62,37\pm3,00$  MPa;  $T=31,18\pm3,06$  s.
  - A P8F alacsony észterezettségi fokú pektinre az  $E=74,73\pm7,08$  MPa;  $T=28,83\pm2,50$  s.
  - A P5E alacsony észterezettségi fokú pektinre az  $E=148,92\pm6,18$  MPa;  $T=32,45\pm3,14$  s.
  - A PAM alacsony észterezettségi fokú amidált pektinre az  $E=168,52\pm4,03$  MPa,  
 $T=40,13\pm3,48$  s.
3. A Zener modell alapján az ionkezelés nélküli pektinekre megállapítottam, hogy:
  - Az alma pektinre az  $E_1$  (egyidejű rugalmassági modulus)  $=4,60\pm0,22$  MPa;  
 $E_2$  (késleltetett rugalmassági modulus)  $=4,19\pm0,88$  MPa;  
 $T$  (relaxációs idő)  $=4,31\pm0,38$  s;  
és a  $\beta$  (nem-exponenciális jellegre utaló tényező)  $=0,7736\pm0,1066$ .
  - A P40 magas észterezettségi fokú pektinre az  $E_1=45,17\pm11,53$  MPa;  
 $E_2=27,61\pm4,28$  MPa;  $T=6,70\pm1,55$  s; és a  $\beta=0,6313\pm0,0903$ .
  - A P5A magas észterezettségi fokú pektinre az  $E_1=53,25\pm12,47$  MPa;  
 $E_2=35,01\pm6,83$  MPa;  $T=6,89\pm2,04$  s; és a  $\beta=0,6134\pm0,0842$ .
  - A P8F alacsony észterezettségi fokú pektinre az  $E_1=23,11\pm5,34$  MPa;  
 $E_2=56,58\pm4,47$  MPa;  $T=7,31\pm1,16$  s; és a  $\beta=0,5400\pm0,0655$ .

- A P5E alacsony észterezettségi fokú pektinre az  $E_1=109,60\pm22,60$  MPa;  
 $E_2=103,19\pm20,13$  MPa;  $T=7,35\pm1,84$  s; és a  $\beta=0,6267\pm0,1007$ .
  - A PAM alacsony észterezettségi fokú amidált pektinre az  $E_1=120,54\pm14,72$  MPa;  
 $E_2=117,55\pm14,20$  MPa;  $T=6,20\pm1,20$  s; és a  $\beta=0,6406\pm0,0254$ .
4. A pektinfilmek reológiai tulajdonságainak közelítésére a Zener modellt alkalmasabbnak találtam, mint a Maxwell modellt, mert a Zener modell terhelési szakaszában az  $r^2$  értéke a mérések több mint 60%-nál, a relaxációs szakaszban pedig több mint 95 %-ánál nagyobbak, az illesztési hibák pedig a terhelési szakaszban több mint 70%-nál a relaxációs szakaszban 98 %-nál kisebbek, mint a Maxwell modell esetén.
  5. Megállapítottam a vizsgált pektinek relaxációs idejét. A kapott értékek alapján az almapektin relaxációs ideje bizonyult a legrövidebbnek.
  6. A vizsgált pektinek  $E_1$  és  $E_2$  rugalmassági modulusainak meghatározott értékei alapján megállapítottam, hogy a hidratációk során
    - a K-ionok szignifikánsan nem módosítják,
    - a  $Mg^{2+}$ -ionok általában növelik,
    - a  $Ca^{2+}$ -ionok az LM pektineknél változtatják, de nem mindig szignifikánsan,
    - az amidált pektinnél a magas  $Mg^{2+}$ -ionkoncentráció csökkenti, a rugalmassági modulusokat.
  7. Az általam a Zener modellből szerkesztett reogram exponenciálistól eltérő jellegét kifejező  $\beta$  tényező értékei arra utalnak, hogy:
    - Az alma pektin reogramjai közelebb állnak a Maxwell modellhez, mert  $\beta$  értékei nagyobbak a többi pektinétől.
    - A P8F pektin reogramjai állnak a legtávolabb a Maxwell modelltől, mert ezek  $\beta$  értékei a legkisebbek.
    - A P5A pektin esetén a K koncentrációja növelte a  $\beta$  tényezőt, vagyis szűkítette a relaxációs idő spektrumát.

8. Bevezettem az energiaabszorpció tényezőt, amellyel jellemezhető a pektin kivonatok eredete. Ezt az alábbi táblázat és ábra szemlélteti  $\text{Ca}^{2+}$ -ionos kezelés esetén.

Pektin	Minimumhely mol/m <sup>3</sup>	Az energia abszorpció változásának jellege
Alma	30	Maximum hely 10 mol/m <sup>3</sup> -nél
P40	Nincs	Koncentrációfüggő csökkenés
P5A	30	Jelentősen kiugró minimális energia abszorpció
P8F	10	A minimum hely után telítődésre utal
P5E	10	A minimumhely után koncentrációfüggő növekedés
Amidált	30	A változás minimális



6.1. ábra Különböző koncentrációjú Ca-ion tartalmú oldatokkal hidratált pektinek esetén





## 7. JAVASLATOK

Eddig elért eredményeim alapján a téma folytatásának lehetséges irányait a következőkben foglalnám össze:

1. A visszaterhelési szakasz további vizsgálata, a maradandó deformáció, illetve az elnyelt energia nagyságának megismeréséhez. Ezt a mérések egy részénél elvégeztem, de nem minden esetben volt értékelhető eredményem.
2. Optikai elveken alapuló vastagságmérési módszerek keresése. (kidolgozása, meglévő módszerek adaptálása)
3. Látórendszeres duzzadásmérés (módszerének kidolgozása, adaptálása), hidratálás előtti és utáni filmek lefényképezése, azonos beállítások mellett.
4. Terhelési sebesség hatásának vizsgálata, különböző sebességek alkalmazásával.
5. Hidratálás után visszamaradt oldatok sótartalmának vizsgálata (pl. vezetőképesség méréssel, analitikai módszerekkel).
6. Más fémionok hatásának tanulmányozása, az iontartalomra vonatkozó eredmények bővítéséhez.
7. Több, különböző tulajdonságokkal rendelkező, és különböző eredetű pektin vizsgálatba vonása.



## 8. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során pektinfilm reológiai tulajdonságait vizsgáltam. Kísérleteimet 2001-2002-ben végeztem, az Egyesült Királyságban, Norwichban, az Institute of Food Research-ban, egy Marie Curie ösztöndíj keretében. Ott egy kutatócsoport tagjaként dolgoztam (témavezetőm PhD S. G. Ring volt, a Material Properties Division-ról). Eredményeinket megosztva használtuk fel. A gyári pektin mintákon kívül a laboratóriumban mi magunk is előállítottunk almapektint, többek között reológiai vizsgálatokra. Ezek eredményeit hasonlítottam össze a gyári minták eredményeivel.

A pektin a növényi sejtfal egyik legfontosabb rugalmas ragasztó anyaga. Az élelmiszeriparban gélként állománymódosításra, filmként élelmiszerek csomagolására, a csomagolóanyag egyik összetevőjeként használják.

Kutatásaimhoz gyümölcsökből (citrusféléből, és almából) kinyert pektineket használtam. A gyümölcsök érés és tárolás alatti minőségi változásai összefüggésben állnak a sejt és a sejtfal alkotóinak, és a sejt fizikai állapotjellemzőinek változásával. Ezek közül talán a legfontosabbak a monoszacharid és poliszacharid összetétel átalakulásai és a vízviszonyok változásai. A változásokat hormonok irányítják (pl. etilén), és enzimrendszerek katalizálják (pl. pektin-metil-észteráz).

A méréseket folyékony, gél vagy film állapotban végeztem. A kutatásaim célja a pektinek reológiai sajátosságainak megismerése volt. A pektineket a sejtfalban tapasztalható hidratálási körülmények (nyomás viszonyok és ionos környezet) között vizsgáltam.

A reológiai anyagok fizikai tulajdonságainak megállapításához gyakran használnak reológiai modelleket, amelyekből számos paraméter határozható meg (pl. rugalmassági tényezők, relaxációs idő, dinamikai viszkozitási együtthatók), ezek alkalmasak az anyag fizikai, fiziko-kémiai szerkezetének jellemzésére, textúrájának leírására.

Reológiai vizsgálataimat roncsolásmentes illetve kvázi roncsolásmentes deformációs tartományú relaxációs mérésekkel végeztem, StableMicroSystems típusú asztali állományvizsgáló műszerrel. A kísérletek során az alkalmazott beállítás meghatározott erőhöz tartozó deformáció tartása, húzó üzemmódban volt. A terhelőerőt lassú terhelési sebesség mellett értem el. Az erőbeállításakor arra törekedtem, hogy egy-egy mintán a lehető legtöbb reogramot tudjam felvenni a rugalmas deformációs tartományban. A kapott reogramokat viszkoelasztikus tulajdonságok vizsgálataira alkalmas Maxwell és Zener modellel közelítettem. A modellekből számított paraméterek alapján a pektinek fizikai tulajdonságait

hasonlítottam össze és ezekből vontam le következtetéseimet. Az alkalmazott modelleket is összehasonlítottam, a hiba megállapítása céljából. Ezek alapján azt tapasztaltam, hogy a pektinek reogramjai Zener modellel jobban közelíthetők, és a kapott paraméterek több információt adnak az anyag rugalmassági tulajdonságairól.

A Zener modellből a következő reológiai paraméterek számíthatóak:

- a terhelőerő alkalmazásával egyidejű rugalmas deformáció rugalmassági modulusa ( $E_1$ )
- a terhelőerő alkalmazásához képest késleltetett rugalmas deformáció rugalmassági modulusa ( $E_2$ )
- relaxációs idő ( $T$ )
- az exponenciális függvénytől való eltérés ( $\beta$ )

## 9. SUMMARY

The rheological properties of pectin films were studied in this research. The experiments were done in the Institute of Food Research, Norwich, U.K, in 2001-2002. They were supported by Marie Curie fellowship. These investigations were a part from the topic of a scientific group in the Division of Food Material properties with project leader PhD S. G. Ring (he was supervising this work). Common samples from citrus pectin were received from “Kelco” factory and apple pectin was extracted by the group. The topic of the present Ph.D. thesis is to compare the rheological properties of citrus and apple pectin in solid state (like a film).

The pectin is the most important “glue” material in the cell wall, which possess elastic properties. In the food industry it is used to form gel, to modify texture, and like ingredient of films, for cover products.

The ingredients of the cell wall change during the ripening and storing of fruits. The quality change has connections with the changes of physical and chemical properties of the cell wall components, like mono- and polysaccharide content, and hydration. The change is directed by hormones (e.g. ethylene) and catalysed by enzyme systems (e.g. pectin methyl esterase).

The experiments were carried out in liquid, in gel, or in soft solid stage like film. The aim was to study rheological specialities of pectin films. The samples were hydrated with water and ionic solutions, with similar pressure and charge environment like in the cell wall.

Rheological models were used to characterize the physical properties of rheological materials. From these models it is possible to calculate parameters (e.g. elasticity modules, relaxation time, or viscosity), to describe physical, physicochemical structure and texture of materials.

A texture analyser instrument (StableMicroSystems), working in non- or quasi non-destructive relaxation method was used. The setting was deformation holding for time, in tension, with slowly speed during extension. To have better statistic and more experiments on each samples, the loading forces were changed step by step, in the elastic deformation section. The curves were analyzed by viscoelastic models like Maxwell and Zener. For conclusions the parameters from these models were compared by statistics. To choose the better model the error parameters were also analysed. The Zener model is better to analyse the reograms of pectin films and the parameters give more information about elastic properties.

Parameters from the Zener model:

- elastic modulus of elastic deformation together with applied loading force (modulus of spring part) ( $E_1$ ).
- elastic modulus of delayed elastic deformation during applied loading force (modulus of viscosity part) ( $E_2$ ).
- relaxation time ( $T$ ).
- Non-exponential extension (Kohlrausch fractional stretched exponent formula) ( $\beta$ ).

## 10. MELLÉKLETEK

### 1. sz. melléklet Felhasznált irodalom

- Arthur, L. (1992): Aggregation with Log-Linear Models, *Review of Economic Studies*, Vol. 59, No. 3 (Jul., 1992), pp. 635-642
- Bellus Z - Csátár A. (2004): NKFP 4/030/2001/1.5 fejezet: Fóliák fizikai és mechanikai vizsgálata. FVM Mezőgazdasági Gépesítési Intézet, Gödöllő 2004.
- Birley, A.W., Haworth, B., Batchelor, J., (1992): Physics of Plastics, Chapter 6, Hanser Publishers Munich, Vienna, New York, Barcelona, ISBN 3-446-15098-6: 251-329
- Blankeney A.B., Harris P.J., Henry R.J., Stone B.A. (1983): A Simple and Rapid Preparation of Alditol Acetates for Monosaccharide Analysis, *Carbohydrate Research* 113:291-299
- Brendan E. Koop, Jack L. Lewis (2003): A Model of Fracture Testing of Soft Viscoelastic Tissue, *Journal of Biomechanics*, 36: 605-608
- Consetenla, D., Lozano, J.E., (2003): Kinetic Model of Pectin Demethylation, *Latin American Applied Research*, 33: 91-96
- Dobрева, A., Gutzow, I., Schmelzer, J. (1997): Stress and Time Dependence of Relaxation and the Kohlrausch Stretched Exponent Formula. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, 209-257.
- Endress, H.-U., Döschl-Volle, C., Dengler, K., (1996): Rheological Methods to Characterize Pectins in Solutions and Gels, In: Visser, J. and A.G.J. Voragen (Eds.) Pectins and Pectinases, Progress in Biotechnology 14 Elsevier; Proceedings of an International Symposium, Wageningen, The Netherlands, December 3-7, 1995: 407 – 423
- Erdey-Grúz, T. (1963): A fizikai kémia alapjai. *Műszaki Könyvkiadó*, Budapest
- Fedewa, M., (2000): Determinants of Microstructural Load Transfer in Cartilage Tissue from Chondrocyte Culture. (*Ph.D. dissertation*), University of Minnesota
- Fellows, P. (1997): Guidelines for Small-Scale Fruit and Vegetable Processors. (*FAO Agricultural Services Bulletin - 127*), Rome ISBN 92-5-104041-9 (part: 2.2.5. Pectin and papain)
- Ferry, I.D., (1980): Viscoelastic properties of polymers, 3rd Ed., New York: Wiley Interscience
- Flory, P.J. (1953): Principles of Polymer Chemistry, *Cornel University Press*, London, 464-469, 576-581
- Fogarty, W.M. and C.T. Kelly (1983): Pectic Enzymes, 131-182, In Fogarty, W.M ed. Microbial Enzymes and Biotechnology. *Elsevier Applied Science Publishers*, London
- Guillotin, S., (2005): Studies on the Intra- and Intermolecular Distributions of Substituents in Commercial Pectins (*PhD thesis*) ISBN 90-8504-265-8
- Hodgson, A. S., Kerr, L. H., (1991): Tropical Fruit Products, In: Walter, R.H., (Ed.), *The Chemistry and Technology of Pectin*, Academic Press, New York, 23-50
- Horkay F., Tasaki, I., and Basser, P.J. (2000): Osmotic Swelling of Polyacrilate Hydrogels in Physiological Salt Solutions, *Biomacromolecules*, 1: 84–90
- Huber, Donald, J., Karakurt, Yasar and Jeong, J., (2001): Pectin Degradation in Ripening and Wounded Fruits. *Rev. Bras. Fisiol. Veg.*, 13 (2): 224-241



- Iwai, H., Masaoka, N., Ishii, T., Satoh, S., (2002): A pectin Glucuronyltransferase Gene is Essential for Intercellular Attachment in the Plant Meristem, *PNAS*, 99 (25): 16319-16324
- Karr, A.L., (1976): Cell Wall Biogenesis, In: Bonner, J. and Varner, J. E., (Eds.), *Plant Biochemistry*, Academic press, New York, 405-426
- Keegstra, K., Talmadge, K.W., Bauer, W.D., Albersheim, P., (1973): Structure of Plant Cell Walls. III. A Model of the Walls of Suspension-Cultured Sycamore Cells Based on the Interconnections of the Macromolecular Components. *Plant Physiol.*, 51: 188-197
- Koop BE, Lewis JL. (2003): A model of fracture testing of soft viscoelastic tissues. *J Biomech.* 2003 Apr;36(4):605-8.
- Kroon-Battenburg, LMJ, Kroon, J, Northolt, M.G. (1986): Chain Modulus and Intramolecular Hydrogen Bonding in Native and Regenerated Cellulose Fibres, *Polym. Comm.* 27, 290-292
- László, P., (1989): Az Agro és Biofizika Alapjai, KÉE Termesztési Kar, kari jegyzet, Budapest
- Lootens, D., Capel, F., Durand, D., Nicolai, T., Boulenguer, P., Langendorff, V., (2003): Influence of pH, Ca Concentration, Temperature and Amidation on the Gelation of Low Methoxyl Pectin, *Food Hydrocoll.*, 17: 237-244
- MacDougall, A. J, Rigby N. M, Ryden P, Tibbits C. W, Ring S. G, (2001): Swelling Behaviour of the Tomato Cell Wall Network, *Biomacromolecules*, 2 (2): 450 - 455
- MacDougall, A.J., Needs, P.W., Rigby, N.M., Ring, S.G., (1996): Calcium Gelation of Pectic Polysaccharides isolated from Unripe Tomato Fruits. *Carbohydrate Research*, 923: 235-249
- Mitchell JR. 1980. The rheology of gels. *J Texture Stud* 11:315-337.
- Mohsenin, N.N., (1986): Physical Properties of Plant and Animal Materials, *Gordon and Breach Science Publishers*, New York
- Morris, E. R., Gidley, M. J., Powell, D. A., Rees, D. A., (1980): Characterization of Pectin Gelation under Conditions of Low Water Activity, by Circular Dichroism, Competitive Inhibition and Mechanical Properties, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2: 327-330
- Owens, H.S., Lotzkar, H., Merrill, R.C., Peterson, M., (1944): Viscosities of Pectin Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 66: 1178-1182
- Oyen-Tiesma, M., Cook, R. (2001): Technique for Estimating Fracture Resistance of Cultured Neocartilage, *Journal of Material Science: Material in Medicine*, 12, 327-332
- Palotás, L., (1979): Általános Anyagismeret, *Akadémiai kiadó*, Budapest
- Parsegian, V.A, Rand, R.P, Fuller, N.L, and Rau D.C., (1986): Osmotic Stress for the Direct Measurement of Intermolecular Forces, *Methods in Enzymology*, 127 (29): 400-416
- Peleg, M. (1997): Review: Mechanical Properties of Dry Cellular Solid Foods, *Food Science and Technology International*, 3: 227-240
- Pérez, S., Mazeau, K., Hervé du Penhoat, C., (2000): The Three-Dimensional Structures of the Pectic Polysaccharides, *Plant Physiol. Biochem.* 38: 37-55
- Pik-Yin Lai, (1995): Relaxation Time Spectrum in Glassy States, *Chinese Journal of Physics*, 33 (3): 271-277
- Ralet, M-C., Dronnet, V., Buchholt, H. C., Thibault, J.F., (2001): Enzymatically and Chemically De-esterified Lime Pectins: Characterisation, Polyelectrolyte Behaviour and Calcium Binding Properties, *Carbohydr. Res.*, 336: 117-125

- Rasmak, P.J., (2004): On the Structure and Dynamics of Polyelectrolyte Gel Systems and Gel-surfactant Complexes, *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology*, Acta Univeristatis Upsaliensis Uppsala: 20-27
- Renard, C.M.G.C., Thibalt, J. F., (1993): Structure and Properties of Apple and Sugar Beet Pectins Extracted by Chelating Agents, *Carbohydr. Res.*, 244: 99-114
- Ridley, B.L., O'Neill, M.A., Mohnen, D., (2001): Pectins: Structure, Biosynthesis, and Oligogalacturonide-Related Signaling, *Phytochemistry* , 57: 929-967
- Rolin, C., De Vries, J., (1990): Pectin, In: Harris, P. (Ed.) *Food Gels*, Elsevier Sci, Publ. Ltd. 401-434
- Rubinstein, M.; Colby, R. H.; Dobrynin, A. V.; Joanny, J.-F. *Macromolecules* 1996, 28, 398-406.
- Ryden, P., MacDougall, A.J., Tibbits, C.W., Ring, S.G. (2000): Hydration of Pectic Polysaccharides, *Biopolymers*, 54: 398-405,
- Sakai, T. (1993): Degradation of pectins. In: Winklemann, G. (Ed.), *Microbial Degradation of Natural products*. VCH
- Sakai, T., Sakamoto, T., Hallaert, J., Vandame, E.J. (1993): Pectin, Pectinase and Protopectinase: Production, Properties, and Applications. *Advances in Applied Microbiology*, 39: 213-294
- Silva, D.A., Brito, A.C.F., de Paula, R.C.M., Feitosa, J.P.A., Paula, H.C.B, (2003): Effect of Mono and Divalent Salts on Gelation of Native, Na and Deacetylated *Sterculia striata* and *Sterculia Urens* Polysaccharide Gels, *Carbohydrate Polymers*, 54: 229-236
- Sitkei, Gy., (1981): A Mezőgazdasági Anyagok Mechanikája, *Akadémiai Kiadó*, Budapest
- Steffe, J.F., (1996): Rheological Methods in Food Process Engineering, 2<sup>nd</sup> Edition, *Freeman Press*, East Lansing, MI, USA
- Sun, S.F., (2004): Viscosity and Viscoelasticity, In: Sun, S.F., *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc.: 165-197
- Szalai, I. (1968): Növényélettan. Tankönyv Kiadó, Budapest
- Szekrényesy T.,: Kolloidika I. és II., J6-919/1 és /2 jegyzetek
- Thakur, B. R., Rakesh, K. S., Handa, A. K., (1997): Chemistry and Uses of Pectin—A Review, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 37(1): 47-73
- Thibault, J.F., Dedreu, R., Geraeds, C.C.J.M., Rombouts, F.M. (1988): Studies on Extraction of Pectins from Citrus Peels, Apple Marks and Sugar-Beet Pulp by Arabinase and Galactanase, *Carbohydrate Polymers*, 9: 119-131
- Verdier, C., (2003): Rheological Properties of Living Materials. From Cells to Tissues (review) *Journal of Theoretical Medicine*, 5 (2): 67-91
- Voragen A. G. J., Pilnik W., Thibault J.-F., Axelos M. A. V., Renard C. M. G. C., (1995): Pectins. In: Stephen A.M. (Ed.), *Food Polysaccharides and Their Applications*, New York: Marcel Dekker Inc, 287-339.
- Waldron, K.W., Parker, M.L., Smith, A.C., (2003): Plant Cell Walls and Food Quality; *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*; 2: 101-119
- William, G.T., Willatsa, J., Knox, P., Mikkelsen, J.D., (2006): Pectin: New Insights into an Old Polymer are Starting to Gel; *Trends in Food Science & Technology* 17: 97-104
- Yoo, S.H., Fishman, M.L., Savary, B.J., Hotchkiss, A.T. (2003): Monovalent Salt-Induced Gelation of Enzymatically Deesterified Pectin, *J Agric Food Chem.* 51 (25): 7410-7417

- Zana J., (1992): Számítástechnikai Feladatok Penetrometriás Mérőprogramoknál, *Lippay János Tudományos Ülésszak előadásai*, 324-326
- Zsivánovits, G., (2003): Stress Relaxation Properties of Pectin Films, 50th ANNIVERSARY OF THE UFT – PLOVDIV, oral presentation and paper
- Zsivánovits, G., (2006a): Rheological Models of Pectin Films, 7th International Conference on Agro and Food Physics, Zenta, presentation
- Zsivánovits, G., (2006b): Mechanical Energy Absorption of Pectin Films, 6th International Conference of the Balkan Physical Union, poszter és cikk (megjelenés alatt)
- Zsivánovits, G., MacDougall, A.J., Smith, A.C., Ring, S. G., (2004): Material Properties of Concentrated Pectin Networks, *Carbohydrate Research*, 339: 1317-1322
- Zsivánovits, G., Marudova, M., Ring, S.G., (2003a): A Töltéssűrűség és Eloszlásának Hatása Pektin Makromolekulák Mechanikai Tulajdonságaira, XXVII. Kutatási és Fejlesztési Tanácskozás az agrárgazdaság gépesítéséről, Gödöllő, poszter
- Zsivánovits, G., Marudova, M., Ring, S.G., (2005): Influence of Mechanical Properties of Pectin Films on Charge Density and Charge Density Distribution in Pectin Macromolecule, *Colloid Polym Sci.*, 284 (3): 301-308
- Zsivánovits, G., Marudova, M., (2003): Pektin Filmek Reológiai Tulajdonságai , Lippay J. Vas K. Nemzetközi Tudományos Ülésszak, SzIE Bp, poszter és cikk
- Zsivánovits, G., Marudova-Zsivánovits, M., (2004): Relaxation and Hysteresis Properties of Pectin Films, with Short and Long Loading Time, 6th International Conference on Agro and Food Physics, Pécs, presentation, paper in lector
- Zsivánovits, G., Ring, S.G., Smith, A.C., (2002): Mechanical Characterisation of Pectin Films, 5th International Conference on Agro and Food Physics, Brno, Presentation
- Zsivánovits, G., Ring, S.G., Smith, A.C., (2003b): Hydration and Mechanical Properties of Pectin Films Gums and Stabilisers for Food Industry 12th Conference, NEWI, Wrexham, UK, oral presentation and paper in the conference book series (2004) 160-166

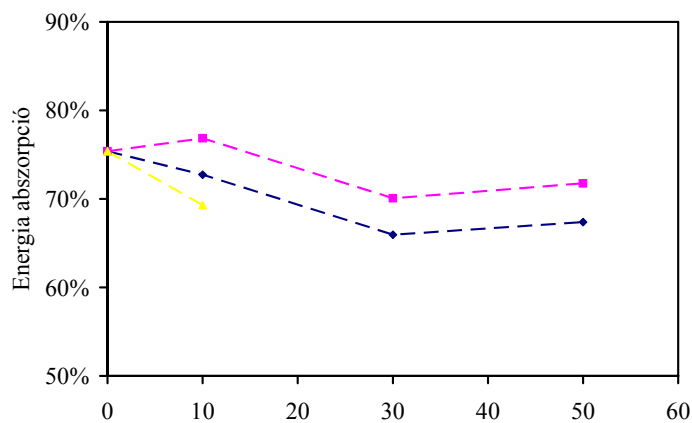
#### **Internet hivatkozások:**

- <http://cell.ccruc.uga.edu/~mao/intro/outline.htm>: Plant Cell Wall Basic
- <http://dir.nichd.nih.gov/Lpsb/docs/osmdata/osmdata.html>: osmotic stress homepage
- <http://web.umn.edu/~wlf/MW/Mark.html>
- [http://www.bio.psu.edu/expansins/wall\\_stress\\_relaxation.htm](http://www.bio.psu.edu/expansins/wall_stress_relaxation.htm)
- <http://www.columbia.edu/~scb2001/tools/acetate/acetate.htm>
- <http://www.herbstreih-fox.de>: Gum and Jelly Products Diverse textures from different pectins. (Press Reports)
- <http://www.herbstreih-fox.de>: The Specialists for Pectins
- <http://www.mrl.ucsb.edu/~edkramer/LectureVGsMat100B/>
- <http://www.mrl.ucsb.edu/~edkramer/LectureVGsMat100B/99Lecture7VGs/Lecture7NotesRevMat101.pdf>, Rubber Elasticity
- <http://www.obipectin.com>
- <http://www.stablemicrosystems.com>

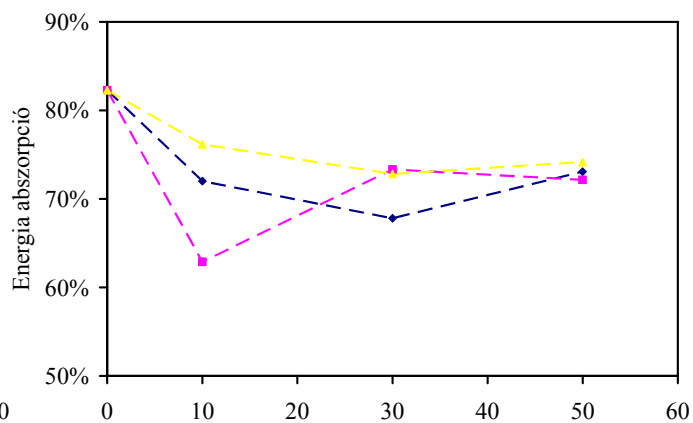


## 2. sz. melléklet Energia abszorpció tényező

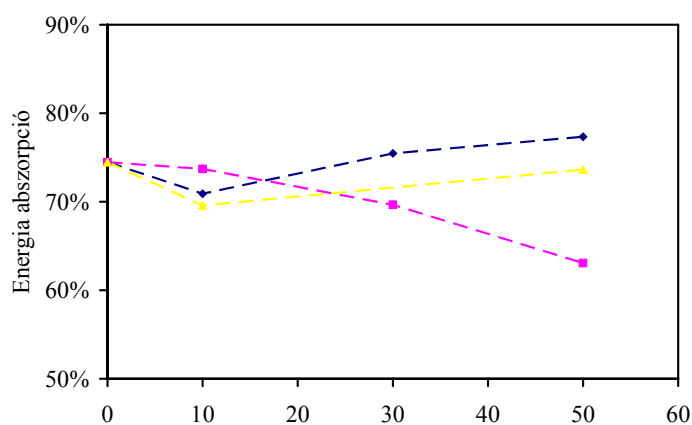
Alma pektin



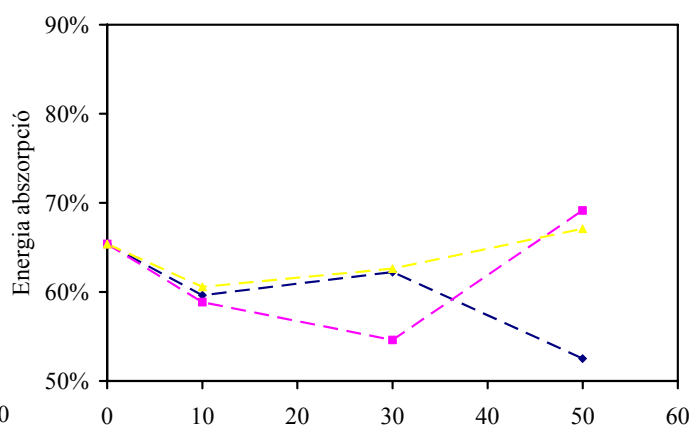
P8F pektin



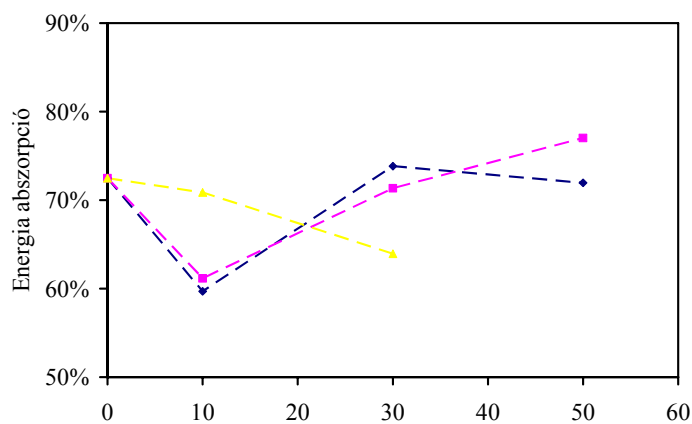
P40 pektin



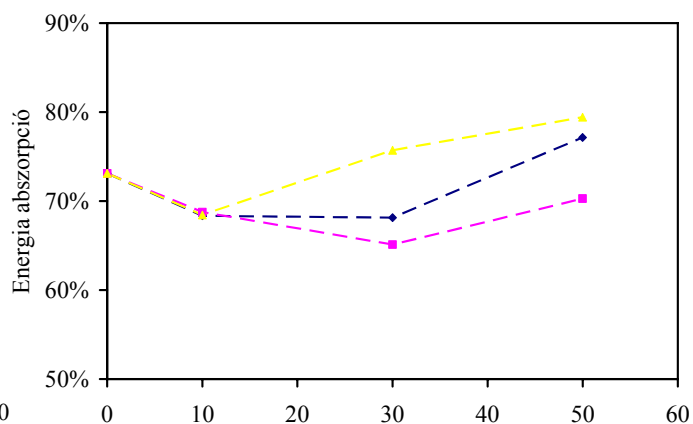
P5E pektin



P5A pektin

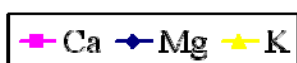


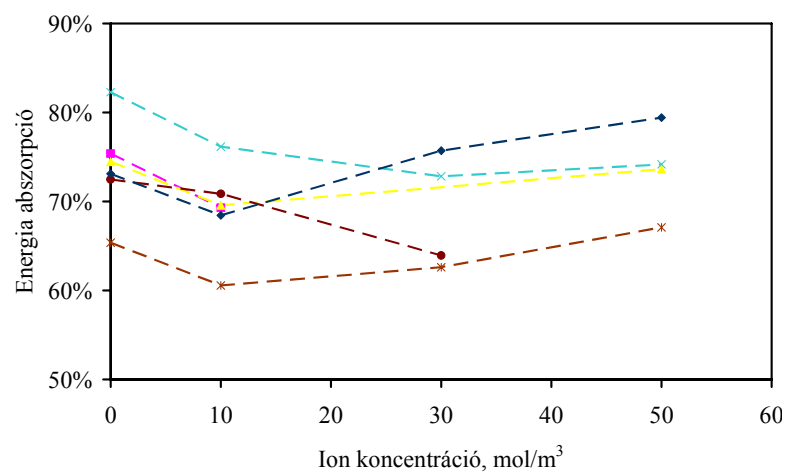
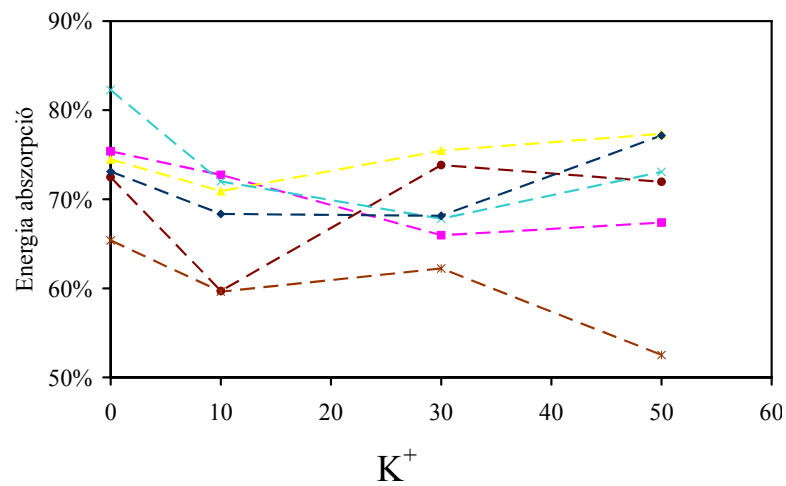
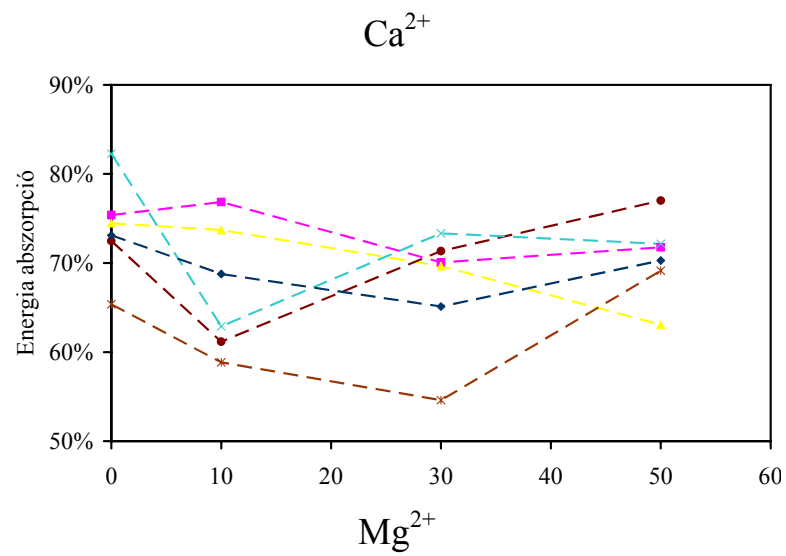
Amidált pektin



Magas észterezettségi fokú pektinek

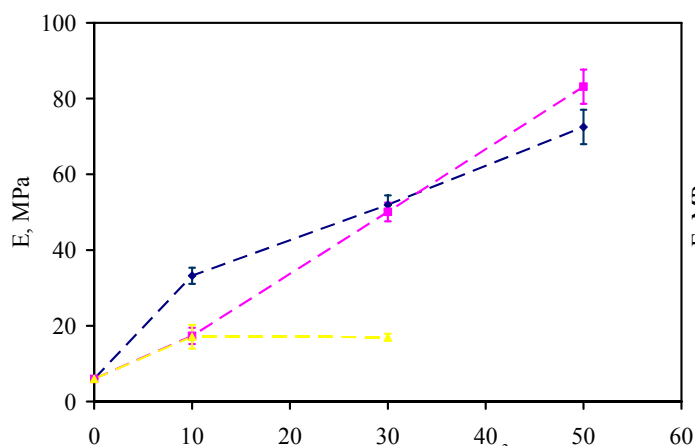
Alacsony észterezettségi fokú pektinek



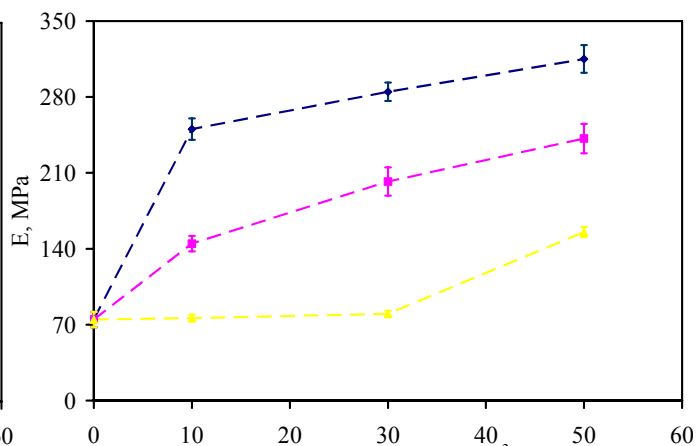


### 3. sz. melléklet *Rugalmassági modulus, Maxwell modell (E)*

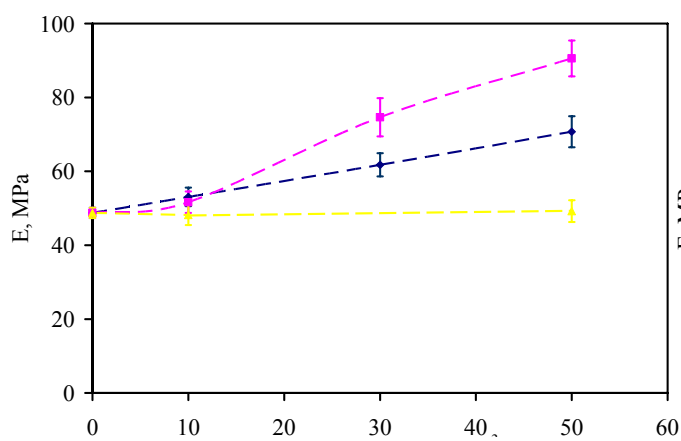
Alma pektin



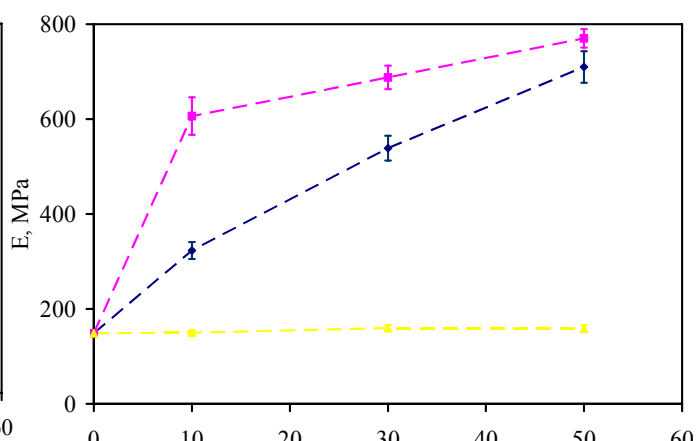
P8F pektin



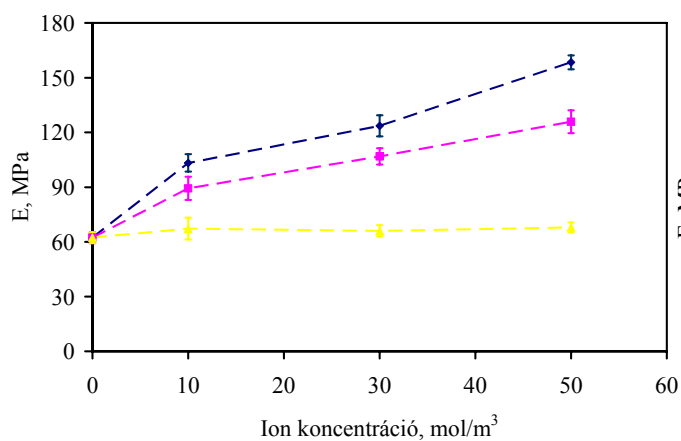
P40 pektin



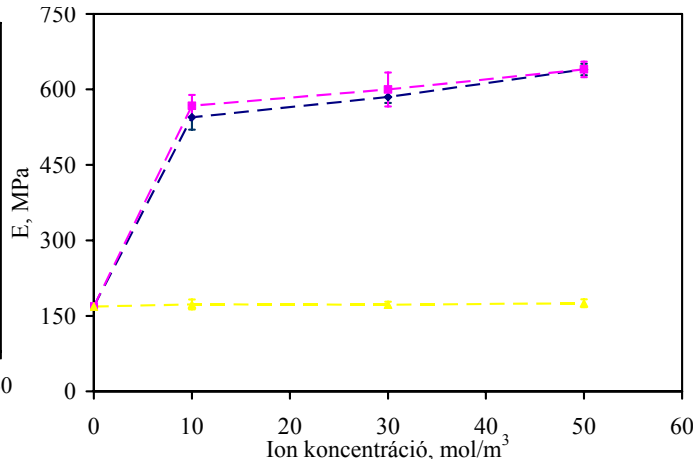
P5E pektin



P5A pektin

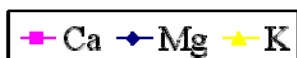


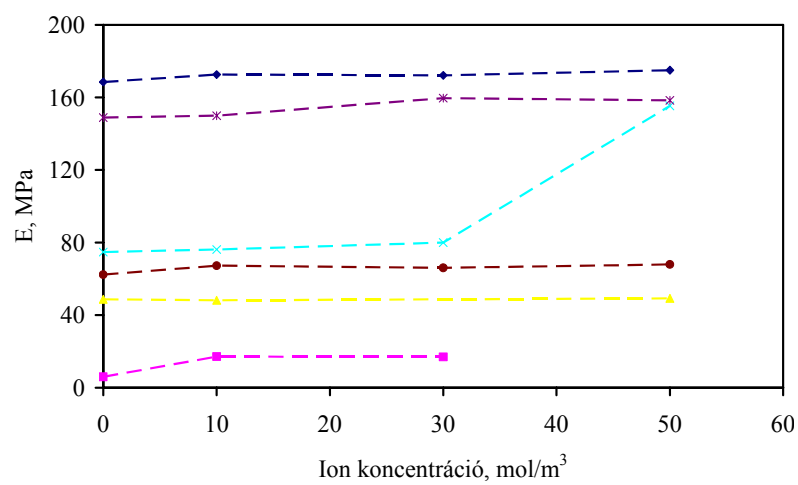
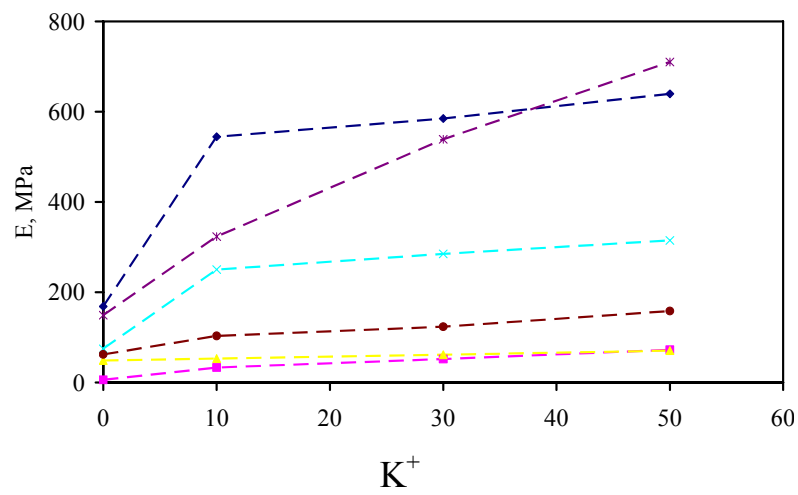
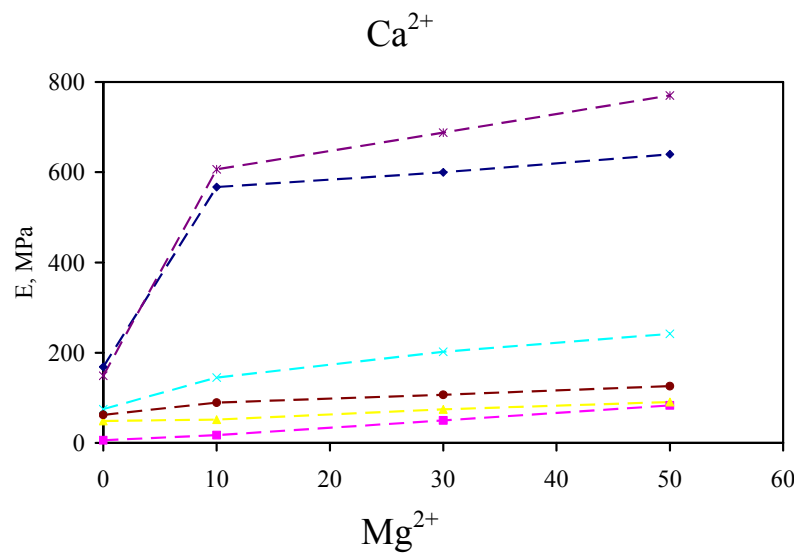
Amidált pektin



Magas észterezettségi fokú pektinek

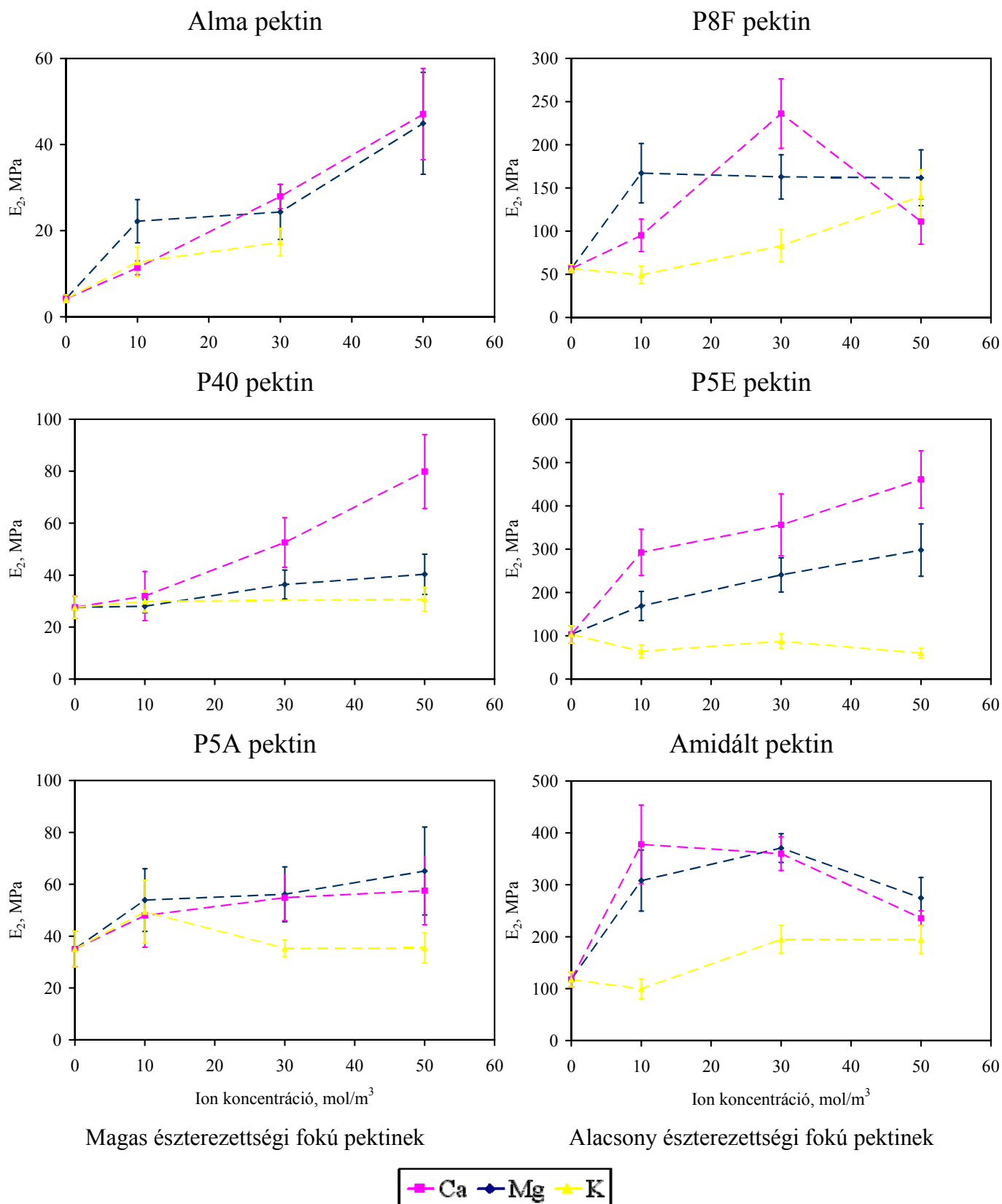
Alacsony észterezettségi fokú pektinek

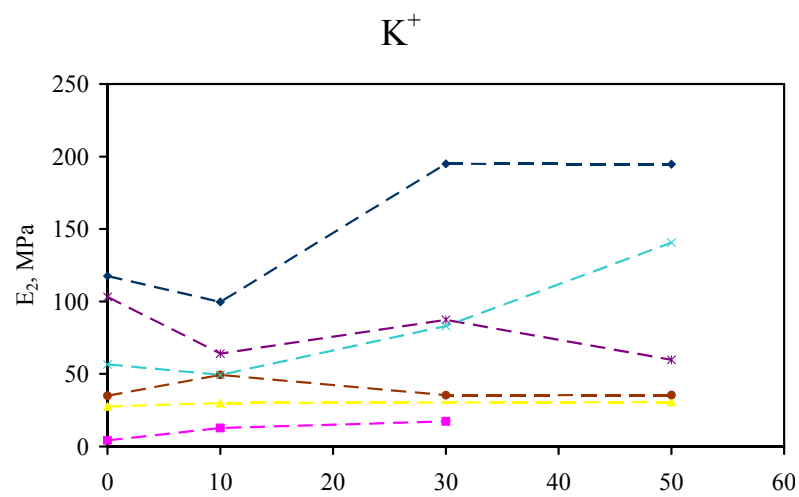
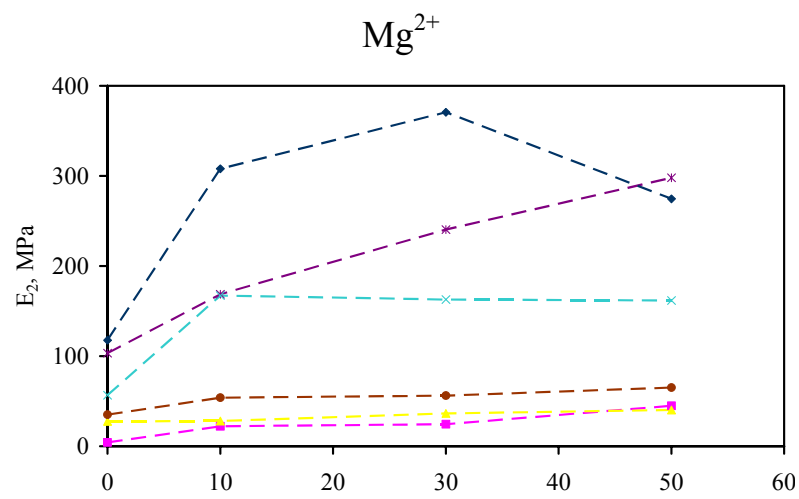
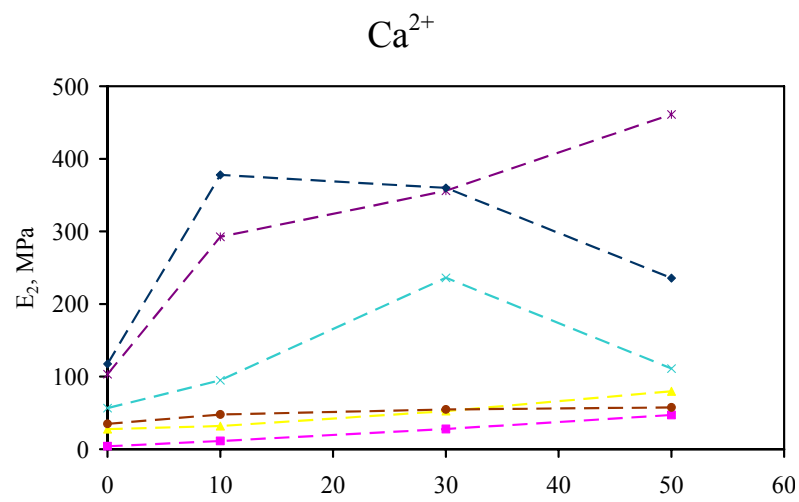






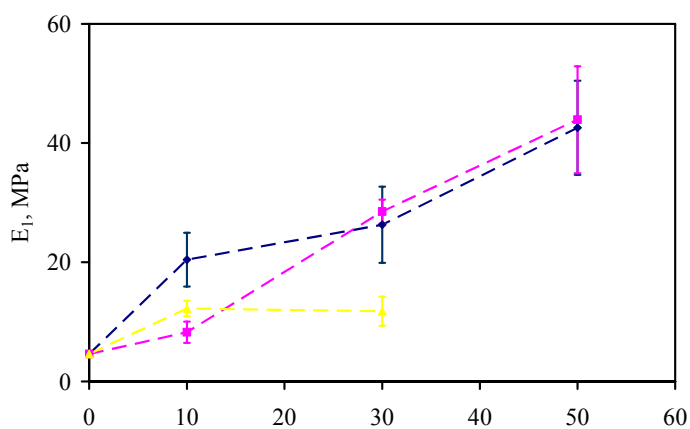
**4. sz. melléklet a terhelőerő alkalmazásához képest késleltetett rugalmas deformáció rugalmassági modulusa, Zener modell ( $E_2$ )**



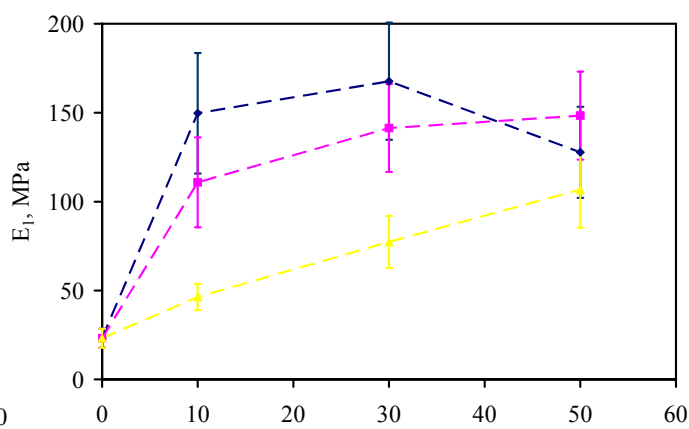


**5. sz. melléklet    A terhelőerő alkalmazásával egyidejű rugalmas deformáció  
rugalmassági modulusa, Zener modell ( $E_I$ )**

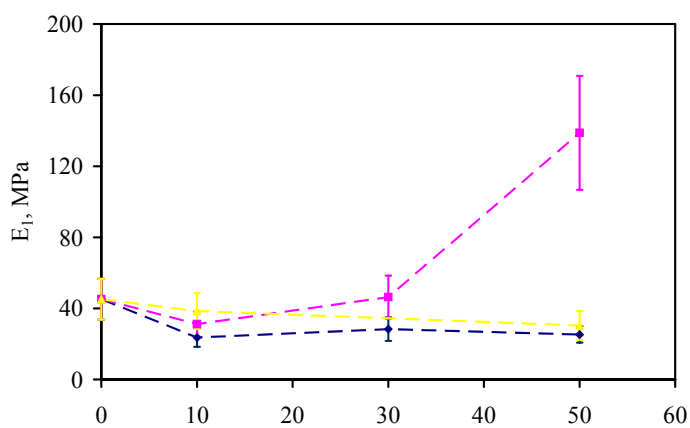
Alma pektin



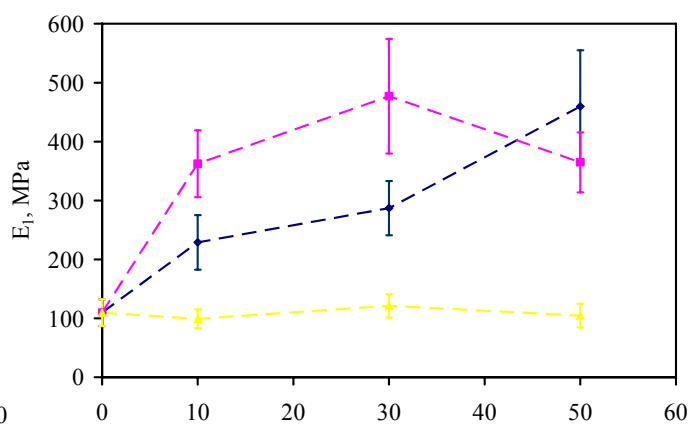
P8F pektin



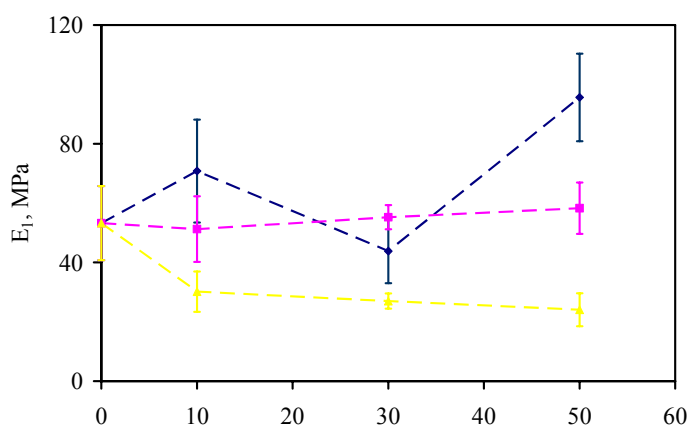
P40 pektin



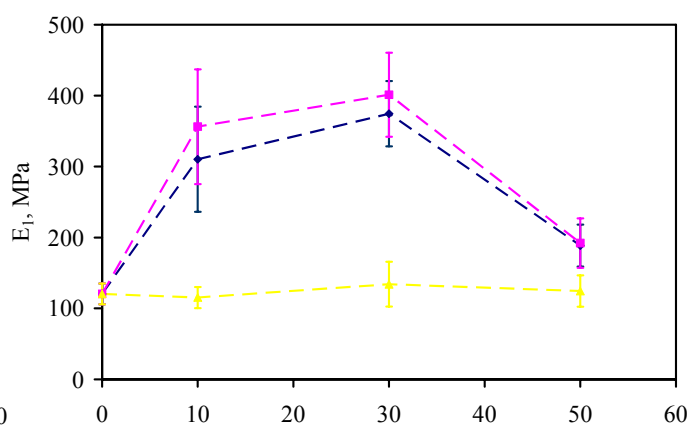
P5E pektin



P5A pektin

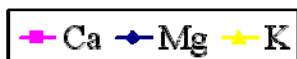


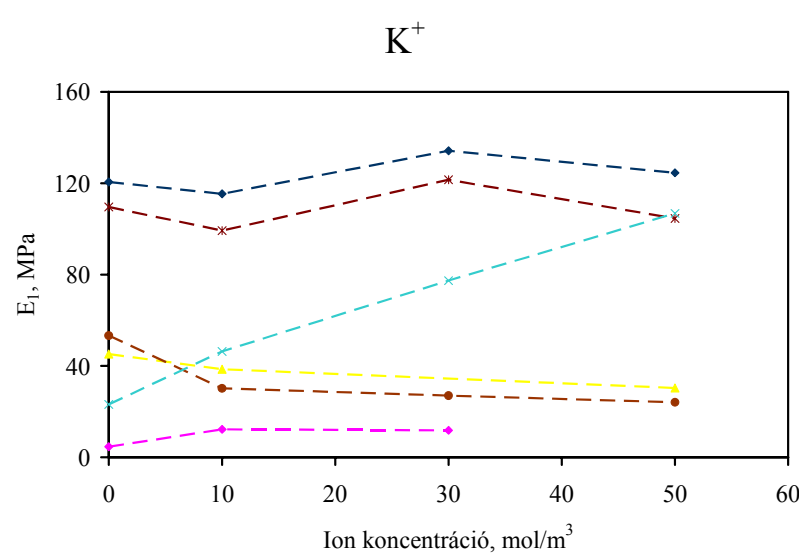
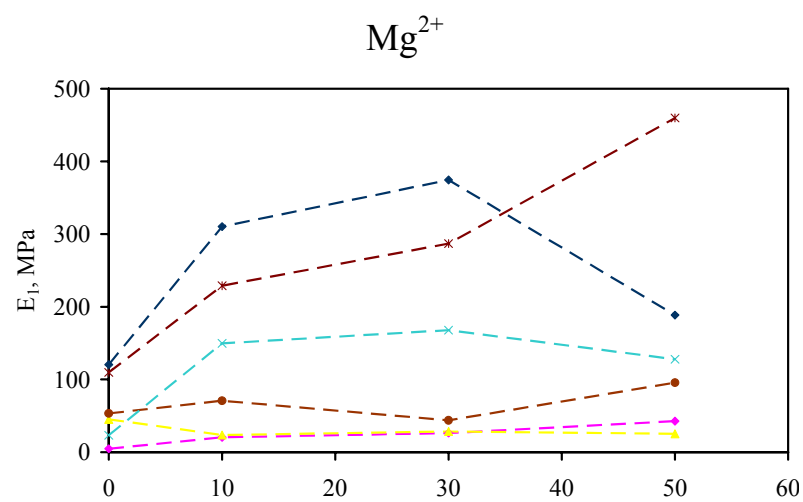
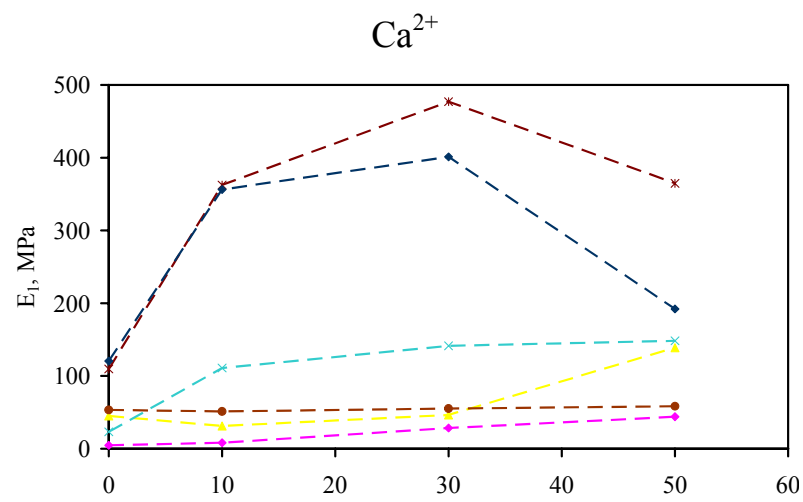
Amidált pektin



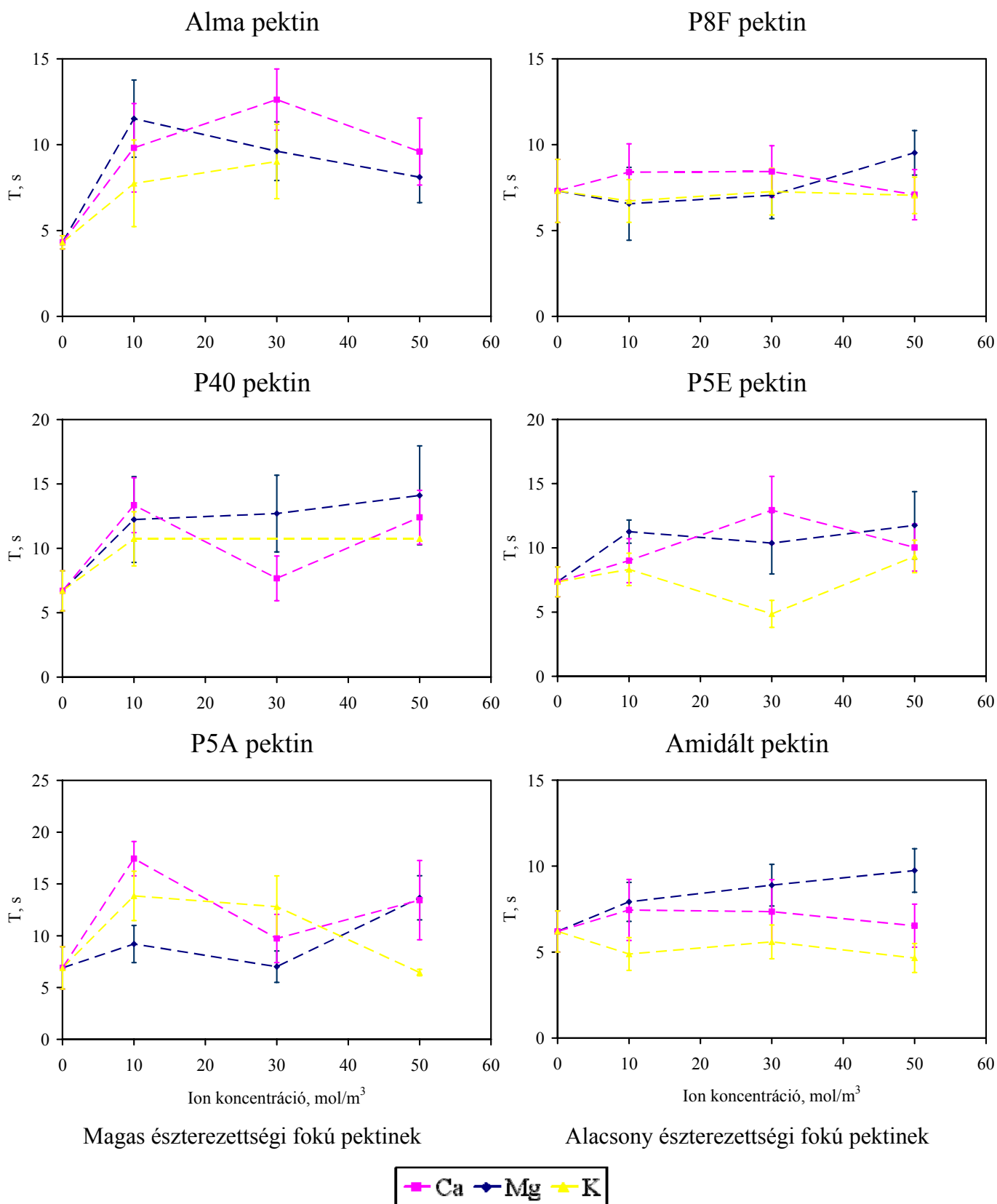
Magas észterezettségű fokú pektinek

Alacsony észterezettségű fokú pektinek

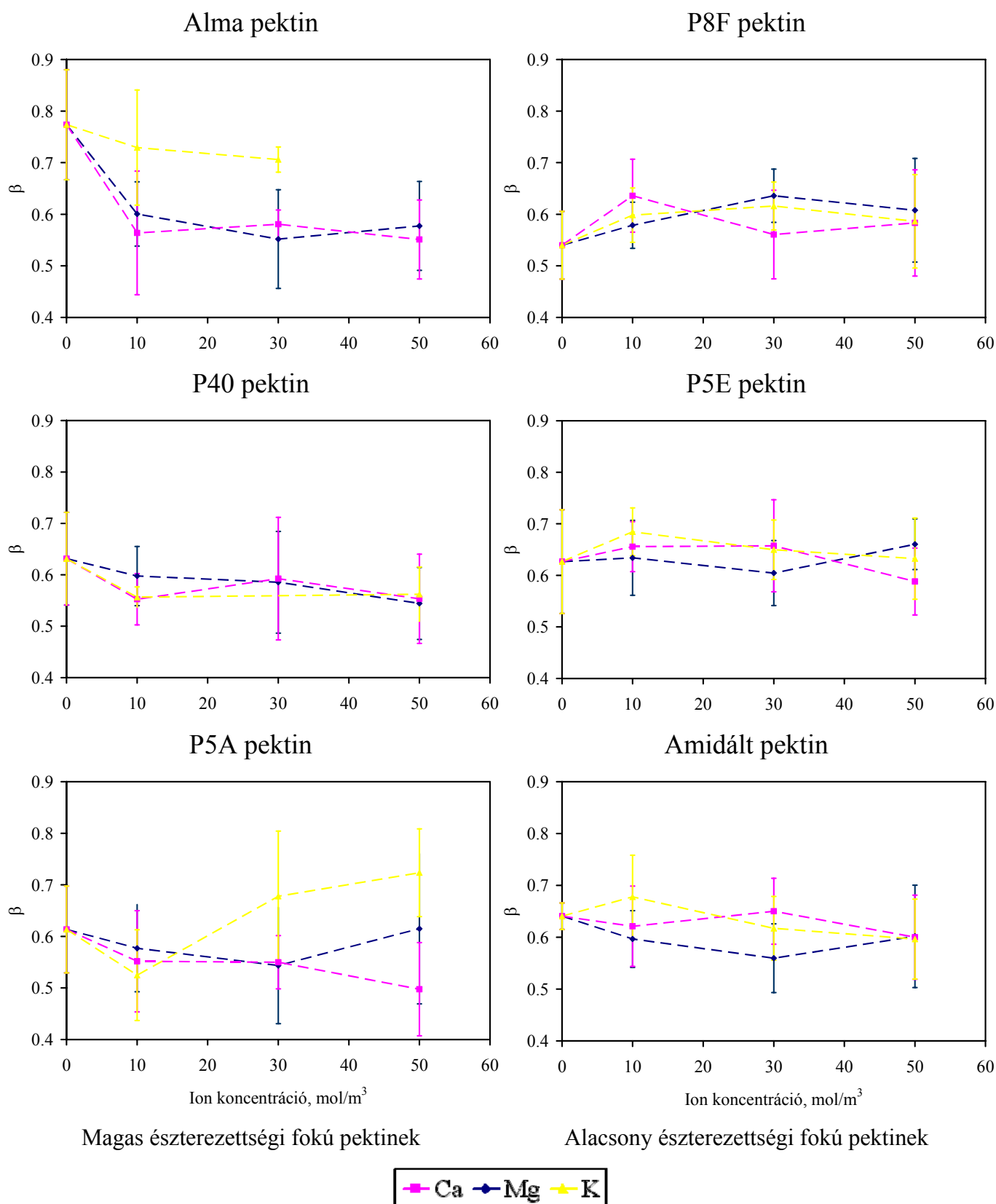




6. sz. melléklet *Relaxációs idő, Zener modell (T)*



7. sz. melléklet *nem-exponenciális jellegre utaló tényező, Zener modell ( $\beta$ )*



## 8. sz. melléklet A vizsgált pektinek reogramjai

### 1. Maxwell modell: (ion nélküli hidratáció)

		A terhelési szakasz egyenlete:	A relaxációs szakasz egyenlete:
A modell egyenlete		$\sigma(t) = E\varepsilon$	$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/T} + f_0$
Magas észterezettségi fokú	Alma pektin	$\sigma(t) = 5,66\varepsilon$	$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/45,11} + f_0$
	P40	$\sigma(t) = 48,74\varepsilon$	$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/32,96} + f_0$
	P5A	$\sigma(t) = 62,37\varepsilon$	$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/31,18} + f_0$
Alacsony észterezettségi fokú	P8F	$\sigma(t) = 74,73\varepsilon$	$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/28,83} + f_0$
	P5E	$\sigma(t) = 148,92\varepsilon$	$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/32,45} + f_0$
	Amidált pektin	$\sigma(t) = 168,52\varepsilon$	$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/40,13} + f_0$

### 2. Zener modell: (ion nélküli hidratáció)

	A terhelési szakasz egyenlete:	A relaxációs szakasz egyenlete:
Modell	$\sigma(t) = E_1 a T + T a E_2 \left(1 - e^{-t/T}\right)$	$\sigma(t) = \sigma(t_1) e^{-t/T} + E_2 \varepsilon(t_1) \left(1 - e^{-t/T}\right)^\beta$
Alma pektin	$\sigma(t) = 4,60a4,31 + 4,31a4,19 \left(1 - e^{-t/4,31}\right)$	$\sigma(t) = \sigma(t_1) e^{-t/4,31} + 4,19\varepsilon(t_1) \left(1 - e^{-t/4,31}\right)^{0,7736}$
P40	$\sigma(t) = 45,17a6,70 + 6,70a27,61 \left(1 - e^{-t/6,70}\right)$	$\sigma(t) = \sigma(t_1) e^{-t/6,70} + 27,61\varepsilon(t_1) \left(1 - e^{-t/6,70}\right)^{0,6313}$
P5A	$\sigma(t) = 53,25a6,89 + 6,89a35,01 \left(1 - e^{-t/6,89}\right)$	$\sigma(t) = \sigma(t_1) e^{-t/6,89} + 35,01\varepsilon(t_1) \left(1 - e^{-t/6,89}\right)^{0,6134}$
P8F	$\sigma(t) = 23,51a7,31 + 7,31a56,59 \left(1 - e^{-t/7,30}\right)$	$\sigma(t) = \sigma(t_1) e^{-t/7,31} + 56,59\varepsilon(t_1) \left(1 - e^{-t/7,31}\right)^{0,5400}$
P5E	$\sigma(t) = 109,60a7,35 + 7,35a108,51 \left(1 - e^{-t/7,35}\right)$	$\sigma(t) = \sigma(t_1) e^{-t/7,35} + 108,51\varepsilon(t_1) \left(1 - e^{-t/7,35}\right)^{0,6267}$
Amidált pektin	$\sigma(t) = 120,54a6,20 + 6,20a117,55 \left(1 - e^{-t/6,20}\right)$	$\sigma(t) = \sigma(t_1) e^{-t/6,20} + 117,55\varepsilon(t_1) \left(1 - e^{-t/6,20}\right)^{0,6406}$

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindenkinek, aki akár tevékenyen vett részt, akár nem dolgozatom elkészítésében, és tudományos tevékenységem egyengetésében.

Ennek megfelelően időrendi sorrendben köszönet illeti:

- A Marie Courie ösztöndíj Tanácsát, aki 2001-ben nekem ítelt egy 1 éves ösztöndíjat az Egyesült Királysági Norwichban, az Institute of Food Researchban. (Contract number of GZs: QLK-1999-50512)
- Az angliai konzulensemnek, PhD. S.G. Ringnek, és kollegáinak, többek között A.J. MacDougálnak, P. Rydennek, és ösztöndíjas társaimnak, pl. Mariya Marudovának (későbbi feleségemnek), önzetlen segítségükért.
- A Fizika-Automatika Tanszék munkatársainak későbbiekben (és korábbi években) nyújtott segítségéért.
- Itthoni konzulensemnek, Dr. László Péternek, az Egyetem többi dolgozójának, aki segítséget nyújtott a munkámban, pl. Dr. Korány Kornél.
- A műhelyvitára elkészített dolgozat bírálóinak, valamint a műhelyvita résztvevőinek, akik értékes hozzászólásaikkal segítettek a dolgozat végleges kialakításában.
- Végül, de nem utolsó sorban, a Családomnak, itthon és Bulgáriában, akiknek szerintem a legtöbbet köszönhetem.